# **COMPTES RENDUS**

### DES SÉANCES

### DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

#### SÉANCE DU LUNDI 19 JUILLET 1897,

PRÉSIDENCE DE M. A. CHATIN.

#### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Secrétaire perpétuel informe l'Académie que le Tome CXXIII des Comptes rendus (2° semestre 1896) est en distribution au Secrétariat.

M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse l'ampliation du Décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Virchow comme Associé étranger, en remplacement de M. Tchebichef.

HYDRODYNAMIQUE. — Établissement du régime uniforme, dans un tuyau à section rectangulaire large; par M. J. Boussinesq.

« I. Telle est (') la valeur de u' qu'il faudra porter dans l'équation indéfinie en  $F_2$ , qui est la première (10) ou mieux la différentielle totale en  $\eta$ ,  $\zeta$  de la première (10). En effet, avec l'adjonction de la condition au contour correspondante, la première équation (10) équivaut exactement à sa différentielle totale en  $\eta$ ,  $\zeta$ , que nous pourrons écrire, avec un terme de moins,

(97) 
$$d_{\sigma} \left[ \frac{d}{d\eta} \left( \mathbf{F} \frac{d\mathbf{F}_{2}}{d\eta} \right) + \frac{d}{d\zeta} \left( \mathbf{F} \frac{d\mathbf{F}_{2}}{d\zeta} \right) - u' \right] = \mathbf{0},$$

l'indice  $\sigma$  indiquant que la différentiation dont il s'agit se fait sans sortir d'une même section  $\sigma$ . Car l'équation (97) revient évidemment à la première (10), avec addition, au second membre, d'une constante arbitraire C. Or, si l'on prend la moyenne des valeurs, dans l'aire  $\sigma$ , de tous les termes de la première (10) ainsi complétée, on trouve zéro pour valeur moyenne du premier membre; car celui-ci, multiplié par  $d\eta d\zeta$ , et intégré, se change évidemment en une intégrale de contour où figure sous le signe f le produit de F par la dérivée en  $\nu$  de  $F_2$ , nul d'après la seconde relation (10). Et il vient bien ainsi, forcément, C = 0.

» II. Cela posé, tirons de (11), pour la substituer dans (97), la valeur de  $F_2$  en fonction de  $F_4$  et de  $\varpi$  ou  $\omega$ . A cet effet, observons, d'une part, que dans l'expression de  $F_2$  fournie immédiatement par (11), le facteur  $u_0^2$  peut être remplacé à très peu près par  $U^2 \varphi_0^2$ ; d'autre part, que le quotient de u par  $u_0$  est identiquement celui de  $\varphi + \varpi$  par  $\varphi_0 + \varpi_0$  et excède sa valeur de régime uniforme  $\mathbf{1} + k \sqrt{\mathbf{B_0}} \mathbf{F_4}$ , ou  $\frac{\varphi}{\varphi_0}$ , de

$$\label{eq:phi_sigma} \begin{array}{l} \frac{\mathbf{1}}{\varphi_0^2}(\varphi_0\,\varpi-\varpi_0\,\varphi) = \frac{\varpi}{\varphi_0} - \frac{\varpi_0}{\varphi_0}(\mathbf{1} + k\,\sqrt{\mathbf{B_0}}\,\mathbf{F}_{\scriptscriptstyle \dagger}). \end{array}$$

Il viendra

(98) 
$$\begin{cases} F_2 = \frac{g\sqrt{\overline{B_0}}\,\varphi_0}{k} \frac{\chi}{\sigma} U^2 \left[\varpi - \varpi_0 \left(\mathbf{I} + k\sqrt{\overline{B_0}}\,\mathbf{F_1}\right)\right] \\ = -\frac{g\sqrt{\overline{B_0}}\,\chi U^2}{k\left(\mathbf{I} + k\sqrt{\overline{B_0}}\,\operatorname{DL}\,\mathbf{F_1}\right)\sigma} \left[\Delta_2\omega + \varpi_0 \left(\mathbf{I} + k\sqrt{\overline{B_0}}\,\mathbf{F_1}\right)\right]. \end{cases}$$

<sup>(1)</sup> Voir le précédent Compte rendu, p. 69.

Les termes en F, de celle-ci s'élimineront de la relation (97), à raison de ce que la première équation (9) y réduira leur somme à la différentielle  $d_{\sigma}$  d'une constante, et, en même temps, la substitution à u', dans (97), de la dernière expression (96), donnera l'équation indéfinie en  $\omega$ ,

$$(99) \ d_{\sigma} \left[ \frac{g}{k^2} \frac{\chi}{\sigma} \left( \frac{d \cdot F \frac{d \Delta_2 \omega}{d \eta}}{d \eta} + \frac{d \cdot F \frac{d \Delta_2 \omega}{d \zeta}}{d \zeta} \right) - \left( \frac{I}{k \sqrt{B_0}} + F_4 \right) \frac{d \Delta_2 \omega}{d x} + \frac{d}{d x} \left( \frac{d F_1}{d \eta} \frac{d \omega}{d \eta} + \frac{d F_1}{d \zeta} \frac{d \omega}{d \zeta} \right) \right] = 0.$$

- » La quantité entre accolades ne dépendant, comme on verra, que de x et de  $\zeta$  ou  $\iota$ , la différentielle  $d_{\sigma}$  équivaudra à une simple dérivation en  $\zeta$  ou  $\iota$ , et l'équation (99) sera une équation aux dérivées partielles, du cinquième ordre en  $\zeta$  ou en  $\iota$ .
- » Il faudra y joindre la condition (10) au contour, exprimant que s'y annule le produit de F par la dérivée en  $\nu$  de  $F_2$ , c'est-à-dire de la dernière expression (98). Si l'on tient compte de la seconde relation (9) et de ce que  $\varpi_0$  sera justement la valeur de  $\varpi$  ou de  $-\Delta_2 \omega$  au contour, il viendra, en rappelant d'ailleurs une autre condition au contour déjà établie plus haut pour  $\omega$  (formules 95),

(100) (au contour des sections) 
$$\frac{F}{k\sqrt{B_0}f}\frac{d\Delta_2\omega}{d\nu} + \Delta_2\omega = 0$$
,  $\frac{d\omega}{d\nu} = 0$ .

- » D'ailleurs, la dernière relation (10) est satisfaite identiquement par la valeur (98) de  $F_2$ . Et la condition  $\int \varpi d\sigma = 0$ , provenant de ce que s'annule dans chaque section la valeur moyenne de  $\varpi$ , différence de celles de  $\varphi + \varpi$  et de  $\varphi$ , égales toutes les deux à l'unité, n'est pas moins vérifiée; car l'égalité  $-\varpi = \Delta_2 \omega$ , multipliée par  $d\eta d\zeta$ , puis intégrée dans toute l'aire  $\sigma$ , conduit à une intégrale de contour où la fonction sous le signe f est la dérivée de  $\omega$  en  $\nu$ , nulle en vertu de la seconde relation définie (100).
- » Si l'on veut ne considérer, dans chaque section, que la variable indépendante  $\zeta^2$  ou  $\iota$ , croissante de o à  $\iota$ , il y aura lieu d'observer qu'au centre  $(\zeta = o \text{ ou } \iota = o)$ , les deux fonctions paires (en  $\eta$  et  $\zeta$ )  $\omega$  et  $-\varpi = \Delta_2 \omega$ , maxima ou minima en ce point, ont leur différentielle  $d_\sigma$  nulle par raison de symétrie et de continuité. On aura donc encore

(101) (au centre des sections) 
$$d_{\sigma}\omega = 0$$
,  $d_{\sigma}\Delta_2\omega = 0$ .

» III. On vérifiera les équations (99), (100), (101), en prenant pour  $\omega$  une somme de solutions simples, dont chacune sera le produit d'une constante arbitraire c par une exponentielle décroissante en x, où figurera un coefficient positif d'extinction m constant, et par une fonction  $\Omega$  de  $\zeta$  ou

de v seuls. Bref, on posera

(102) 
$$\omega = \sum c e^{-m\frac{g}{k^2}\frac{\chi x}{\sigma}} \Omega.$$

» Chaque terme de la somme Σ devant séparément satisfaire à (99), (100) et (101), il vient en Ω l'équation différentielle linéaire, du cinquième ordre et sans second membre,

$$(103) \ d_{\sigma} \left[ \frac{d}{d\eta} \left( \mathbf{F} \frac{d\Delta_2 \Omega}{d\eta} \right) + \frac{d}{d\zeta} \left( \mathbf{F} \frac{d\Delta_2 \Omega}{d\zeta} \right) + m \left( \frac{\Delta_2 \Omega}{k\sqrt{\mathbf{B_0}}} + \mathbf{F}_{\mathbf{I}} \Delta_2 \Omega - \frac{d\mathbf{F_I}}{d\eta} \frac{d\Omega}{d\eta} - \frac{d\mathbf{F_I}}{d\zeta} \frac{d\Omega}{d\zeta} \right) \right] = \mathbf{0}.$$

Et l'on devra, d'une part, adopter sa solution particulière, déterminée (dans sa partie variable) à un facteur constant près, qui vérifiera, d'après (101) et (100), les trois conditions spéciales

(104) (au centre) 
$$d_{\sigma}\Omega = 0$$
 et  $d_{\sigma}\Delta_{2}\Omega = 0$ , (au contour)  $\frac{d\Omega}{dv} = 0$ ;

d'autre part, choisir pour m les racines, tenues d'être toutes positives, de l'équation transcendante fournie par la première condition (100),

(105) (sur le contour) 
$$\frac{F}{k\sqrt{B_0}f}\frac{d\Delta_2\Omega}{d\nu} + \Delta_2\Omega = 0$$
.

» Comme c'est la partie  $\varpi = -\Delta_2 \omega$ , variable avec x, du mode de distribution des vitesses que l'on désire connaître, la formule (102) donnera

» Il restera à calculer les coefficients c de manière que, sur une première section  $\sigma$ , celle qui a, par exemple, l'abscisse  $x=\sigma$ ,  $\pi$  reçoive certaines valeurs initiales  $\pi_i$ , fonction de  $\zeta^2$  ou de  $\iota$ , données dans toute l'aire  $\sigma$ . La formule (106) devra donc y devenir  $\pi_i = -\sum c \Delta_2 \Omega$ . Mais, ne pouvant effectivement prendre, dans la somme  $\Sigma$  ordonnée suivant les racines m croissantes, qu'un nombre fini n de termes, on devra tolérer des erreurs  $\pi_i + \sum c \Delta_2 \Omega$ ; et l'on rendra seulement minima la moyenne de leurs carrés dans toute l'aire  $\sigma$  ou, ce qui revient au même, l'intégrale

$$\int (\varpi_i + \Sigma c \Delta_2 \Omega)^2 d\sigma.$$

» J'ai montré sur un exemple, dans une Note relative au même problème de l'établissement du régime uniforme, mais à l'entrée des tubes fins, comment cette condition détermine les coefficients (¹).

<sup>(1)</sup> Comptes rendus des 6 et 13 juillet 1891, t. CXIII, p. 9 et 49.

- » On voit que, l'abscisse x grandissant, la formule (106) fait évanouir successivement tous les termes de la somme  $\Sigma$ , à commencer par les plus éloignés. Aux distances de l'entrée excédant un nombre médiocre de fois le rayon moyen, il ne subsistera donc que le premier terme, affecté de la plus petite racine positive m de l'équation (105); et  $\varpi$ , d'ailleurs indépendant, d'après (106), de la vitesse moyenne U et des dimensions absolues de la masse fluide, variera désormais, sur chaque section, proportionnellement à l'expression correspondante de  $\Delta_2 \Omega$ .
- » IV. Abordons d'abord le plus simple des deux cas en vue desquels a été établie spécialement la théorie précédente et où l'on a f=1,  $B_0=B$ , savoir, celui d'un tuyau à section rectangulaire très large, de hauteur 2h. Alors F=1,  $F_1=\frac{1}{2}(1-\zeta^2)$  et  $\Omega$ , fonction paire comme  $F_4$ , ne dépend également que de  $\zeta$ : il suffira de la considérer depuis l'axe jusqu'au fond, c'est-à-dire de  $\zeta=0$  à  $\zeta=1$ .
- » L'équation indéfinie (103) ne contient  $\Omega$  que par sa dérivée première  $\Omega'$ , car  $\Delta_2\Omega$  est maintenant la dérivée,  $\Omega''$ , de celle-ci. Il y a donc lieu d'adopter pour inconnue la fonction impaire  $\Omega'$ , que nous appellerons dès lors  $\Psi$ , et dont  $\Delta_2\Omega$  sera la dérivée  $\Psi'$ . D'ailleurs, le signe  $d_\sigma$  équivalant à une différentiation en  $\zeta$ , l'équation différentielle (103) sera du quatrième ordre en  $\Psi$ . Dans son terme en  $\Psi''$ , évaluons et mettons à part la valeur moyenne du coefficient, valeur qui égalera l'inverse de  $k\sqrt{b}$ , d'après la première formule (37) de mon Étude de l'année dernière (1). Cette équation en  $\Psi$ , divisée par m, sera dès lors

(107) 
$$\frac{1}{m} \Psi^{\text{IV}} + \left[ \frac{1}{k\sqrt{b}} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{3} - \zeta^2 \right) \right] \Psi'' + \Psi = 0;$$

et les conditions définies (104), (105), où l'on aura  $dv = d\zeta$  à la limite  $\zeta = 1$ , deviendront

(108) 
$$\Psi(0) = 0$$
,  $\Psi(1) = 0$ ,  $\Psi''(0) = 0$ ,  $\Psi''(1) + k\sqrt{B}\Psi'(1) = 0$ .

- » Les trois premières (108), jointes à (107), suffisent évidemment pour définir la fonction  $\Psi$ , à un facteur constant près, que l'on peut choisir à volonté puisque le résultat cherché (106) contient déjà les coefficients arbitraires c. Nous disposerons, en général, de ce facteur constant, de manière à avoir  $\Psi'(0) = 1$ ; ce qui achèvera de déterminer  $\Psi$ .
  - » Si nous adoptons pour cette fonction impaire une série procédant

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. CXXIII, p. 12; 6 juillet 1896.

suivant les puissances entières et positives de ζ, nous aurons donc une formule comme

(109) 
$$\Psi(\zeta) = \zeta + A\zeta^3 - C\zeta^5 + D\zeta^7 - E\zeta^9 + \dots,$$

et les première et troisième des conditions (108) seront satisfaites. Quant à l'équation (107), que le développement (109) devra identiquement vérifier, on reconnaît qu'elle laisse disponible le coefficient A, mais qu'elle détermine chacun des suivants C, D, E, ..., en fonction linéaire très simple des deux qui le précèdent, 1, A, ..., multipliés par m. Puis A se détermine par la seconde relation (108); et la dernière (108) donne enfin l'équation en m.

» V. Les résultats deviennent très simples quand on suppose la paroi assez lisse, ou plutôt b assez petit, pour que, dans (107), le coefficient de  $\Psi''$ , alors très grand, puisse être remplacé par l'inverse de  $k\sqrt{b}$ , sa valeur moyenne, dont il ne s'écarte qu'entre les limites fixes  $\frac{1}{6}$  et  $-\frac{1}{3}$  comptées respectivement au delà et en deçà. Le troisième terme, \Psi, de (107) se trouve dès lors encore plus négligeable que la petite partie supprimée du terme en  $\Psi''$ ; car  $\Psi$ , s'annulant aux deux limites  $\zeta = 0$ ,  $\zeta = 1$ , est, en moyenne, dans l'intervalle, au plus de l'ordre de grandeur de sa dérivée première Ψ', qui, tenue elle-même de s'y annuler une fois, y est à peine comparable à sa dérivée Ψ". Donc, à plus forte raison, Ψ disparaît, dans (107), devant la partie principale du terme en \P''. Et l'équation (107), dès lors binôme, donne, à un facteur constant près, vu l'avant-dernière condition (108),  $\Psi'' = -\alpha \sin \alpha \zeta$ , si  $\alpha^2$  (avec  $\alpha$  pris positif) désigne le quotient de m par  $k\sqrt{b}$ . Or, de cette valeur de  $\Psi''$ , multipliée deux fois par  $d\zeta$ et intégrée chaque fois, il résulte, en tenant compte des deux premières conditions (108),

(110) 
$$\Psi = \frac{\sin \alpha \zeta - \zeta \sin \alpha}{\alpha}, \quad \text{où} \quad \alpha = \sqrt{\frac{m}{k\sqrt{b}}}.$$

» Enfin, la dernière condition (108) devient l'équation en m ou en  $\alpha$ , tang  $\alpha = \frac{k\sqrt{B}}{\alpha} \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + k\sqrt{B}}$ . Supposons le quotient positif de  $k\sqrt{B}$  par  $\alpha$  assez petit pour qu'on puisse négliger son carré; en sorte que ce quotient soit lui-même voisin de zéro et  $\alpha$  voisin d'un multiple positif  $j\pi$  de  $\pi$ . Le petit excédent  $\alpha - j\pi$  aura donc pour tangente, à très peu près,  $\frac{k\sqrt{B}}{\alpha}$  ou  $\frac{k\sqrt{B}}{j\pi}$ ;

et il viendra successivement

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = j\pi + \frac{k\sqrt{\mathrm{B}}}{j\pi}, \quad m = \alpha^2 \, k\sqrt{b} = \left(j^2\pi^2 + 2\,k\sqrt{\mathrm{B}}\right) k\sqrt{b}\,, \\ \Psi' = \cos\alpha\zeta - \frac{\sin\alpha}{\alpha} = \cos j\pi\zeta - \frac{k\sqrt{\mathrm{B}}}{j\pi} \left(\frac{\cos j\pi}{j\pi} + \zeta\sin j\pi\zeta\right). \end{array} \right.$$

» Les valeurs de m sont bien, comme il le fallait, toutes réelles et positives; celles de  $\Psi'$ , qu'on substituera à  $\Delta_2\Omega$ , s'écartent peu de cos  $j\pi\zeta$ , dont elles diffèrent d'une même quantité aux deux limites  $\zeta^2 = 0$ ,  $\zeta^2 = 1$ .

» VI. Bornons-nous au terme de  $\varpi$  fondamental ou affecté de l'exponentielle la plus lente à s'évanouir, celle qui correspond à j=1. Admettons de plus une entrée du tuyau parfaitement bien évasée, qui y donnerait u=U ou  $\varpi_i=1-\varphi=\frac{1}{2}k\sqrt{b}\left(\zeta^2-\frac{1}{3}\right)$ , d'après les formules (37), précédemment citées, de mon Étude de l'année dernière. Le coefficient c, devant rendre minimum le carré moyen,  $\int_0^1 (c\cos\pi\zeta+\varpi_i)^2 d\zeta$  environ, de l'écart entre  $c\Psi'$  et  $-\varpi_i$ , se déterminera par la condition approchée

$$\int_0^1 (c\cos\pi\zeta + \varpi_i)\cos\pi\zeta \,d\zeta = 0.$$

Il sera sensiblement le quotient, par la valeur moyenne  $\frac{1}{2}$  de  $\cos^2\pi\zeta$ , de l'intégrale  $\int_0^1 (-\varpi_i) \cos\pi\zeta \,d\zeta$ , que donnera presque immédiatement l'intégration par parties effectuée avec  $\sin\pi\zeta$  ou  $\cos\pi\zeta$  comme facteur intégré. Et il viendra finalement, vu (106),

(112) 
$$-\varpi = \frac{2k\sqrt{b}}{\pi^2}e^{-\frac{\pi^2+2k\sqrt{B}}{k}\frac{g\sqrt{b}x}{\hbar}} \left[\cos\pi\zeta + \frac{k\sqrt{B}}{\pi^2}(1-\pi\zeta\sin\pi\zeta)\right].$$

» Les vitesses u sont inférieures à celles de régime uniforme dans la partie centrale des sections qui s'étend jusqu'à l'ordonnée relative,  $\zeta$ , dont la valeur absolue,  $\frac{1}{2} - \frac{k\sqrt{B}}{\pi^2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right)$ , annule  $\Psi'$ ; elles leur sont, au contraire, supérieures dans tout le reste, qui comprend un peu plus que la moitié des sections. Aussi, l'écart  $-\varpi$  est-il plus fort au centre  $\zeta = 0$  qu'à la paroi  $\zeta = 1$ , comme il était naturel de le penser, l'action régulatrice du frottement devant le plus vite se faire sentir au voisinage des parois. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — Recherches sur l'état où se trouvent dans les fontes et aciers les éléments autres que le carbone; par MM. Ad. CARNOT et GOUTAL.

- « L'analyse chimique et la micrographie ont permis de reconnaître que le carbone existe dans les fontes et les aciers sous plusieurs états distincts : le graphite et différents carbures de fer, parmi lesquels le mieux défini paraît répondre à la formule Fe³ C et a été désigné sous le nom de cémentite.
- » Les éléments autres que le carbone, se trouvant, en général, en proportion plus faible que lui dans les produits métallurgiques, il sera peutêtre plus difficile encore que pour le carbone de les définir par les procédés micrographiques; en attendant qu'ils puissent intervenir utilement dans cette question, comme dans celle des carbures de fer, l'analyse chimique est en état de fournir quelques renseignements importants sur l'état chimique des divers éléments.
- » On peut, en effet, dans bien des cas, en se servant de réactifs appropriés, dissoudre la masse ferreuse sans attaquer les éléments étrangers, isolés ou combinés, et déterminer ensuite la composition exacte du résidu insoluble. C'est ce que nous avons fait dans une série de recherches, dont nous allons exposer les résultats.
- » Nous parlerons d'abord des fontes ou aciers contenant des métalloïdes, et ensuite de ceux qui renferment des métaux, en conservant à ces deux mots de métalloïdes et métaux leur signification ordinaire, c'est-à-dire en rangeant parmi les premiers : le silicium, le soufre, le phosphore, l'arsenic, et, parmi les seconds : le cuivre, le nickel, le manganèse, le chrome, le titane, le tungstène et le molybdène.
- » Silicium. Nous avons opéré sur deux échantillons de ferrosilicium, aussi peu manganésés que possible.
  - » L'attaque a été faite par l'acide chlorhydrique étendu et à l'abri de l'air.
- » Après avoir porté à l'ébullition pendant quelques minutes dans une fiole de verre, traversée par un courant d'acide carbonique, 250° environ d'acide chlorhydrique à 7 pour 100, on laisse refroidir; puis on introduit quelques grammes du ferrosilicium en poudre très fine et, rétablissant aussitôt le courant d'acide carbonique, on élève la température aux environs de 40° en agitant de temps à autre. Lorsque toute effervescence est complètement terminée, on décante la solution claire, où se trouvent en suspension quelques flocons d'hydroxyde de silicium (Si<sup>2</sup>O<sup>3</sup>H<sup>2</sup>); on recueille le résidu

sur un filtre, on lave à l'acide chlorhydrique faible, puis à l'alcool, asin d'éviter une oxydation ultérieure. Après dessiccation, on sépare facilement, par l'action du barreau aimanté, une poudre noire très attirable.

- » Cette poudre contient, avec un peu de graphite, un siliciure de fer, qui, humide ou simplement desséché, mais non calciné, se décompose très rapidement au contact des alcalis et plus lentement par l'action de l'eau pure elle-même, en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène, propriétés qui rappellent celles de l'hydroxyde de silicium et du siliciure d'hydrogène.
- » L'analyse du siliciure de fer se fait aisément, en attaquant par l'acide chlorhydrique bromé, évaporant à sec, séparant la silice formée et précipitant le peroxyde de fer par l'ammoniaque.
- » Les deux essais conduisent à attribuer à ce composé la composition Fe Si. Car l'analyse a donné :

|          | I.        | II.    |               | I.    | II.   |
|----------|-----------|--------|---------------|-------|-------|
| Silicium | ogr, 0607 | 0,1474 | soit pour 100 | 32,50 | 33,65 |
| Fer      | ogr, 1260 | 0,2905 | »             | 67,49 | 66,35 |

» La formule FeSi correspond à la composition théorique :

- » En dehors du composé FeSi, les ferrosiliciums contiennent d'autres composés plus riches en fer, qui sont attaqués très aisément par les acides étendus et chauds, moins facilement par les acides froids; ces composés, qu'il ne nous a pas encore été possible d'isoler nettement, paraissent être compris entre les deux formules Fe³ Si² et Fe⁵ Si².
- » Si l'on traite de même par les acides étendus et froids des silicospiegels riches en manganèse, la partie insoluble contient, avec les siliciures de fer inattaqués, presque tout le manganèse combiné avec le silicium. La formule de ce composé n'a pu être fixée avec certitude, par suite de la difficulté de le séparer des siliciures de fer.
- » Cette expérience a néanmoins l'avantage de montrer que le silicium manifeste une affinité particulière pour le manganèse à température élevée, puisqu'il se combine avec lui de préférence au fer.
- » Soufre. Pour isoler les composés sulfurés, on ne peut pas employer la même méthode que pour les siliciures, car les produits sidérurgiques traités par les acides étendus abandonnent la presque totalité de leur soufre sous forme d'acide sulfhydrique.
- » Mais, en les attaquant par le chlorure cuivrique neutre ou faiblement acide, le soufre reste en entier dans le résidu.

» Nous avons observé bien des fois que, si ce résidu renferme du sulfure de fer FeS, il est plus souvent encore composé principalement de sulfure de cuivre CuS.

» Or, des expériences directes nous ont appris que le sulfure de fer est

indécomposable par le réactif cupripotassique.

» En fondant, par exemple, un mélange de fer pur et de sulfure de fer, et traitant par le sel de cuivre la masse pulvérisée, nous avons obtenu un résidu dont la composition était :

La formule FeS correspond aux proportions calculées :

- » Nous avons donc pensé que le soufre devait se trouver, dans la plupart des produits sidérurgiques, combiné avec un élément autre que le fer et tel que son sulfure pût être facilement transformé en sulfure de cuivre par le chlorure cuivrique. Cet autre élément nous a paru devoir être le manganèse.
- » Nous nous en sommes assurés en opérant comme dans le cas précédent, mais avec un mélange de fer pur, de sulfure de fer et de ferromanganèse. Nous avons obtenu ainsi une sorte de fonte de fer, où l'analyse accusait, pour 100, 1,55 de soufre et 0,82 de manganèse. L'attaque de 5gr de cette fonte par le chlorure cuivrique nous a donné un résidu contenant:

| Cuivre | 0,0480 |
|--------|--------|
| Fer    | 0,0932 |
| Soufre | 0,0773 |

- » Il était donc formé par un mélange de ogr, 1465 de sulfure de fer (FeS) et ogr, 072 de sulfure de cuivre (CuS).
- » Or les 48<sup>mgr</sup> de cuivre trouvés sont précisément équivalents aux 41<sup>mgr</sup> de manganèse qui étaient contenus dans les 5<sup>gr</sup> de l'acier soumis à l'essai.
- » Nous sommes, par conséquent, bien fondés à penser que les fontes sulfureuses, lorsqu'elles sont en même temps manganésées, renferment la combinaison MnS de préférence au composé FeS et que, sous l'influence du sel cuivrique, le sulfure de manganèse est transformé en chlorure de manganèse et sulfure de cuivre. Cette conclusion est d'ailleurs parfaitement d'accord avec ce que savent les métallurgistes, qui réussissent souvent

à diminuer la teneur des fontes en soufre par l'addition de spiegel ou de ferromanganèse.

- » Phosphore. En attaquant une fonte phosphoreuse par du chlorure double de cuivre et de potassium absolument neutre, le phosphore reste complètement insoluble sous forme de phosphure de fer, mêlé parfois à une petite quantité de phosphure de manganèse, en même temps qu'à de la silice, de l'hydroxyde de silicium, du carbone et du sulfure de cuivre. Le faible pouvoir magnétique du phosphure de fer ne permettant pas une séparation rigoureuse à l'aide du barreau aimanté, nous avons dû, pour établir sa formule, comparer et discuter un grand nombre d'analyses effectuées sur le résidu total laissé par des fontes ou aciers très phosphoreux.
- » Pour effectuer ces analyses, le résidu est attaqué par l'acide azotique bromé; la solution filtrée est divisée en deux parties : dans l'une, le fer est précipité par l'ammoniaque; on le redissout ensuite à l'aide d'acide sulfurique étendu et on le dose au moyen du permanganate après réduction par le zinc; dans l'autre, on précipite l'acide phosphorique par le nitromolybdate, après destruction des matières organiques par l'acide chromique.
- » Nous reproduisons à titre de document les chiffres obtenus dans trois essais différents :

|            | I.             | II.     | III.   |               | I.    | II.  | III. |
|------------|----------------|---------|--------|---------------|-------|------|------|
| Fer        | <b>o</b> ,o36o | 0,0180  | 0,0152 | soit pour 100 | 84, 1 | 84,3 | 83,5 |
| Phosphore. | 0,0068         | 0,00336 | 0,0030 | _ »           | 15,9  | 15,7 | 16,5 |

» Il convient donc d'attribuer au phosphure de fer des fontes et aciers la formule Fe³Ph, dont la composition théorique est la suivante :

- » Léopold Schneider avait déjà obtenu, dans des conditions un peu différentes, un résultat identique (¹). C'est aussi la formule qu'avaient depuis longtemps admise Schrötter, Hvoslef et Percy pour des phosphures de fer préparés au laboratoire.
- » Arsenic. L'attaque d'une fonte ou d'un acier même très arsenical, par le sel cupripotassique, provoque la dissolution complète de l'arsénic, dont il ne reste pas la moindre trace dans le résidu.
  - » Si l'on traite le même acier par l'acide chlorhydrique faible et à l'abri

<sup>(1)</sup> OEsterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, p. 735; 1886.

du contact de l'air, par la méthode que nous avons décrite au sujet du ferrosilicium, l'arsenic reste entièrement insoluble; on n'en peut constater que des traces presque insensibles, soit dans les produits gazeux, soit dans la dissolution.

- » 25° d'acier contenant 4,25 pour 100 d'arsenic ont laissé, dans ces conditions, un résidu insoluble du poids de 84° gr, 3, entièrement dépourvu de fer et exclusivement formé d'arsenic libre.
- » L'arsenic, contrairement aux métalloïdes étudiés jusqu'ici, paraît donc ne pas former de combinaison avec le fer et se trouver simplement dissous dans la fonte ou l'acier. Il se rapproche par là de la plupart des métaux, dont nous nous occuperons dans la suite de ce travail.
- » Le contraste est particulièrement remarquable avec le phosphore, qui se trouve entièrement à l'état de phosphure métallique dans les fontes, comme nous venons de le voir.
- » La différence d'état chimique de ces deux éléments, si analogues à d'autres égards, donnera sans doute l'explication de la différence très grande, remarquée depuis peu dans l'influence, qu'exercent l'arsenic et le phosphore sur les propriétés des aciers. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — Note relative à un Mémoire de M. D. Eginitis, sur le climat d'Athènes; par M. Lœwy.

- « J'ai l'honneur d'appeler l'attention de l'Académie sur un Mémoire de M. Eginitis, directeur de l'observatoire d'Athènes, qui contient une étude sur le climat d'Athènes.
- » Les antécédents de l'auteur, ancien élève de l'Observatoire et de la Faculté des Sciences de Paris, nous ont permis de présumer que cette publication ne formerait pas un simple recueil statistique des éléments météorologiques et de leurs moyennes. Elle constitue, en effet, à la fois une recherche scientifique originale et une étude historique d'un très grand attrait.
- » Cet astronome s'est livré à un travail approfondi sur le climat de l'Attique. Il a sondé l'antiquité la plus reculée de la Grèce pour y recueillir non seulement toutes les indications possibles sur le climat luimême, mais aussi sur les conceptions des anciens philosophes concernant les principaux phénomènes météorologiques. Dans les divers Chapitres traitant de la pression atmosphérique, de la température, de l'état hygromé-

trique de l'air, de la nature et de la force des vents et de leur périodicité, de la pluie, des orages, des neiges, etc., l'Auteur débute toujours par l'exposé des théories des anciens et des renseignements qu'ils ont légués à la postérité. Les sources auxquelles il a puisé sont surtout les écrivains grecs et latins. Il a pu ainsi découvrir des observations précieuses datant de plus de trois mille ans. Ces observations n'ont pas pu être numériques et se rapportent seulement à des éléments climatériques qui n'exigent pas d'instruments spéciaux; mais elles offrent cependant un haut intérêt puisqu'elles ont permis de signaler quelques particularités du climat du pays. D'un autre côté, M. Eginitis a rassemblé et soumis à une analyse détaillée les publications similaires de l'époque moderne; il a coordonné et réduit toutes les séries d'observations effectuées à Athènes depuis cinquante ans.

- » En comparant toutes les données recueillies depuis l'antiquité jusqu'à nos jours, il est ainsi arrivé, après une discussion approfondie, à des conclusions importantes pour l'Histoire et pour la Science. M. Eginitis croit pouvoir démontrer que non seulement les anciens connaissaient le poids de l'air, mais qu'ils possédaient aussi des notions judicieuses sur la rosée et l'arc-en-ciel.
- » En dehors de ces recherches historiques, cette étude météorologique renferme encore un ensemble de vues et de faits nouveaux. M. Eginitis, par exemple, constate et explique une double oscillation dans l'humidité de l'air. Il indique également les causes probables qui provoquent les phénomènes pluvieux de l'Attique.
- » Le directeur de l'observatoire d'Athènes, grâce à ce travail très complet, a rendu un grand service à la Science. Les météorologistes trouveront désormais, dans cette publication, tous les éléments nécessaires à l'étude de cette région de l'Europe, restée inexplorée, jusqu'à présent, au point de vue de la Physique du globe. »

#### MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. Folie adresse, par l'entremise de M. A. Cornu, un Mémoire portant pour titre : « Théorie élémentaire du mouvement de rotation de l'écorce terrestre ».

(Commissaires: MM. Faye, Callandreau, Poincaré.)

M. HADAMARD adresse un Mémoire « Sur les lignes géodésiques des surfaces à courbures opposées ».

(Renvoi à la Section de Géométrie.)

M. Chantron adresse un complément à sa Communication relative à la navigation aérienne.

(Renvoi à la Commission précédemment nommée.)

#### CORRESPONDANCE.

- M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts invite l'Académie à se faire représenter à la Distribution des prix du Concours général entre les Lycées et Collèges de la Seine et de Seine-et-Oise, qui aura lieu le 30 juillet.
- M. Vircuow, élu Associé étranger, adresse ses remercîments à l'Académie.
- M. GAYON, élu Correspondant pour la Section d'Économie rurale, adresse ses remercîments à l'Académie.
- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, une brochure intitulée : « Études de céramique, exécutées à la demande des fabricants de porcelaine de Limoges; par M. Emilio Damour ». (Extrait du Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, février 1897). (Présenté par M. Damour.)
- M. Albert Gaudry présente à l'Académie un Ouvrage de sir John Evans, Correspondant de l'Institut. Cet Ouvrage est une nouvelle édition des Anciens instruments en pierre de la Grande-Bretagne. La première édition avait paru en 1872 : elle a été traduite en français; elle était depuis long-temps épuisée. Sir John Evans, dans sa seconde édition, a ajouté les découvertes qui ont été faites depuis vingt-cinq ans. Ces découvertes se

rapportent surtout aux temps paléolithiques. Le livre de M. Evans est donc particulièrement utile aux géologues; mais il intéressera un grand nombre de personnes, parce qu'il fait connaître les opinions d'un savant de premier ordre, et aussi parce qu'il renferme une multitude de gravures très belles, avec lesquelles chacun pourra déterminer les instruments de pierre trouvés dans les gisements préhistoriques.

ASTRONOMIE. — Éphéméride de la comète périodique de d'Arrest.

Note de M. G. Leveau, présentée par M. Lœwy.

- « Grâce à l'éphéméride approchée que j'avais publiée au commencement de l'année, la comète périodique de d'Arrest a été retrouvée, le 28 juin, par M. Perrine, astronome à l'observatoire Lick; depuis, elle a été observée aux observatoires d'Alger et de Toulouse.
- » Vu l'extrême faiblesse apparente de la comète, il est nécessaire de fournir aux astronomes une éphéméride plus exacte pour leur faciliter la préparation de nouvelles observations.
- » En appliquant à l'anomalie moyenne primitivement employée la correction  $\delta M_0 = -20'$ , j'ai obtenu l'éphéméride suivante qui satisfait à une minute d'arc près les observations de Lick, Alger et Toulouse.

Éphéméride pour le minuit moyen de Paris.

| Dates<br>1897. |      | -<br><b>A</b> R+ | Mouvement pour i jour. | O.       | Mouvement<br>pour<br>1 jour. | $rac{\mathbf{I}}{r^2 \Delta^2}$ . |
|----------------|------|------------------|------------------------|----------|------------------------------|------------------------------------|
| Juillet        | 24,5 | 3. 9. 4          | +2,20                  | +6.24,5  | -2,3                         | ,                                  |
| ))             | 26,5 | 3.13.42          | +2,17                  | +6.19,6  | -2,7                         |                                    |
| »              | 28,5 | 3.18.14          | +2,13                  | +6.14,0  | .—3, ı                       | 0,227                              |
| »              | 30,5 | 3.22.39          | +2,10                  | +6.7,6   | -3,5                         |                                    |
| Août           | т,5  | 3.26.57          | +2, 6                  | +6.0,4   | -3,9                         |                                    |
| »              | 3,5  | 3.31.8           | +2, 3                  | +5.52,5  | <b>-</b> 4,3                 |                                    |
| >>             | 5,5  | 3.35.13          | +1,59                  | +5.43,8  | -4,6                         | 0,217                              |
| »              | 7,5  | 3.39.10          | +1,56                  | +5.34,4  | —5., o                       |                                    |
| ))             | 9,5  | 3.43. o          | +1,52                  | +5.24,3  | -5,3                         |                                    |
| ))             | 11,5 | 3.46.43          | +1,48                  | +5.13,5  | -5,7                         |                                    |
| n              | 13,5 | 3.50.18          | +1,45                  | +4. 2,0  | -6,o                         | 0,208                              |
| <b>)</b> >     | 15,5 | 3.53.46          | +1,40                  | +4.49,9  | -6,3                         |                                    |
| ))             | 17,5 | 3.57.5           | +1,37                  | +4.37, г | -6,6                         |                                    |
| »              | 19,5 | 4. 0.17          | +1,33                  | +4.23,7  | <b>-7,</b> 0                 |                                    |

|            |      |                  | Mouvement    | · · · · · | Mouvement |                |
|------------|------|------------------|--------------|-----------|-----------|----------------|
| Dates      |      |                  | pour         |           | · pour    | 1              |
| 1897.      |      | R.               | ı jour.      | O.        | ı jour.   | $r^2\Lambda^2$ |
| Août       | 21,5 | h m s<br>4. 3.21 | - m<br>+1,29 | +4. 9,6   | -7',3     | 0,200          |
| »          | 23,5 | 4. 6.17          | +1,25        | +3.54,9   | 7,5       |                |
| ))         | 25,5 | 4. 9. 4          | +1,21        | +3.39,7   | 7,8       |                |
| ))         | 27,5 | 4.11.43          | +1,17        | +3.23,9   | —8, ī     |                |
| D          | 29,5 | 4.14.14          | +1,12        | +3. 7,6   | 8,4       | 0,192          |
| <b>3</b> ) | 31,5 | 4.16.36          | +1, 8        | +2.50,7   | -8,6      |                |
| Septembre  | 2,5  | 4.18.49          | +1, 3        | +2.33,4   | -8,8      |                |
| »          | 4,5  | 4.20.53          | +0.59        | +2.15,6   | -9,1      |                |
| »          | 6,5  | 4.22.48          | ' »          | +1.57,3   | »         | 0,186          |

» Le 30 juin, la valeur de  $\frac{1}{r^2\Delta^2}$  était 0,260. »

MÉCANIQUE. — Sur les intégrales quadratiques de la Dynamique.

Note de M. P. Painlevé, présentée par M. Appell.

« Dans une Note du mois de février 1897, j'ai indiqué une classe étendue de problèmes de la Dynamique possédant des intégrales quadratiques, problèmes qui constituent une généralisation naturelle du type, aujour-d'hui classique, de M. Stæckel. M. Stæckel veut bien me faire observer qu'il a effectué lui-même cette généralisation dans une Note antérieure (Comptes rendus, 7 octobre 1895) et que les types auxquels il parvient ne diffèrent que par la notation de ceux que j'ai signalés. Je m'empresse de restituer à M. Stæckel la découverte qui lui appartient. Je me permets d'ajouter que les ds² en question figuraient dans mon Mémoire (encore inédit) que l'Académie a bien voulu couronner (prix Bordin, décembre 1894), où je les employais à la formation des ds² correspondants. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur l'intégration des systèmes d'équations aux dérivées partielles du premier ordre à plusieurs fonctions inconnues. Note de M. Jules Beudon, présentée par M. Darboux.

« On doit à Cauchy une méthode remarquable pour l'intégration des équations aux dérivées partielles du premier ordre à une seule fonction inconnue et à deux variables indépendantes. Cette méthode s'applique immédiatement, comme on va le voir, au cas de n + p équations du premier ordre à n fonctions inconnues.

» 1. Soit, pour simplifier, le système

$$\begin{cases}
f_1(x, y, z, u, p, q, p_1, q_1) = 0 \\
f_2(x, y, z, u, p, q, p_1, q_1) = 0 \\
f_3(x, y, z, u, p, q, p_1, q_1) = 0
\end{cases}
p = \frac{\partial z}{\partial x}, q = \frac{\partial z}{\partial y}, q_1 = \frac{\partial u}{\partial x}, q_1 = \frac{\partial u}{\partial y}.$$

- » Pour qu'il soit passif, il faut et il suffit, d'après M. von Weber (¹), que les conditions suivantes soient remplies :
- » 1° Les fonctions  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  doivent être indépendantes par rapport aux lettres p, q,  $p_4$ ,  $q_4$ ;
- » 2° Tous les déterminants à six lignes et six colonnes de la matrice suivante sont nuls :

» 3° Les déterminants à cinq lignes et cinq colonnes ne s'annulent pas tous. On déduit de là (²) que toutes les équations obtenues en annulant les déterminants à deux lignes et deux colonnes de la matrice

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial q} - \frac{\partial f_1}{\partial p} \lambda & \frac{\partial f_2}{\partial q} - \frac{\partial f_2}{\partial p} \lambda & \frac{\partial f_3}{\partial q} - \frac{\partial f_3}{\partial p} \lambda \\ \frac{\partial f_1}{\partial q_1} - \frac{\partial f_1}{\partial p_1} \lambda & \frac{\partial f_2}{\partial q_1} - \frac{\partial f_2}{\partial p_1} \lambda & \frac{\partial f_3}{\partial q_1} - \frac{\partial f_3}{\partial p_1} \lambda \end{vmatrix}$$

ont une racine commune en \( \lambda \).

» 2. Cela posé, j'effectue le changement de variables de Cauchy, en ap-

(2) Von Weber, loc. cit., p. 130.

<sup>(1)</sup> Von Weber, Journal de Crelle, t. 118, p. 124.

pelant α la variable auxiliaire; j'aurai

$$\begin{split} \frac{\partial z}{\partial x} &= p + q \frac{\partial y}{\partial x}, \quad \frac{\partial u}{\partial x} = q_1 \frac{\partial y}{\partial x} + p_1, \quad \frac{\partial p}{\partial x} &= \frac{\partial q}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial x}, \\ \frac{\partial z}{\partial x} &= q \frac{\partial y}{\partial x}, \quad \frac{\partial u}{\partial x} &= q_1 \frac{\partial y}{\partial x}, \quad \frac{\partial p_1}{\partial x} &= \frac{\partial q_1}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial x} - \frac{\partial q_1}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial x}. \end{split}$$

» En différentiant les équations proposées par rapport à α, en tenant compte des relations précédentes, on peut partager chaque résultat en deux parties :

$$\frac{\partial f_i}{\partial y} + \frac{\partial f_i}{\partial z} q + \frac{\partial f_i}{\partial u} q_i + \frac{\partial f_i}{\partial p} \frac{\partial q}{\partial x} + \frac{\partial f_i}{\partial p_1} \frac{\partial q_1}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{\partial q}{\partial u} \left( \frac{\partial f_i}{\partial q} - \frac{\partial f_i}{\partial p} \frac{\partial y}{\partial x} \right) + \frac{\partial q_1}{\partial u} \left( \frac{\partial f_i}{\partial q_1} - \frac{\partial f_i}{\partial p_1} \frac{\partial y}{\partial x} \right) = 0.$$

$$i = 1, 2, 3.$$

» En différentiant par rapport à x, les équations proposées donnent

$$o = \frac{\partial f_i}{\partial x} + \frac{\partial f_i}{\partial z} \left( p + q \frac{\partial y}{\partial x} \right) + \frac{\partial f_i}{\partial u} \left( p_i + q_i \frac{\partial y}{\partial x} \right) + \frac{\partial f_i}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial f_i}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial x} + \frac{\partial f_i}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial x} + \frac{\partial f_i}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial x}.$$

» On a ainsi des équations qui définissent

$$\frac{\partial y}{\partial x}$$
,  $\frac{\partial z}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial u}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial p}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial q}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial p_1}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial q_1}{\partial x}$ 

et qui sont compatibles quand on suppose les conditions d'intégrabilité vérifiées. On a donc un système de caractéristiques du premier ordre pour les fonctions z et u; ces caractéristiques dépendent des quatre constantes arbitraires.

- » Le degré de généralité des intégrales peut se définir ainsi :
- » On se donne arbitrairement une courbe C tracée sur u et un point d'intersection de z avec cette courbe; les équations proposées déterminent une courbe C' tracée sur z, ainsi que les orientations des éléments du premier ordre sur C et C'; les caractéristiques permettent d'engendrer les deux surfaces.
- » 3. Ainsi se trouvent complétés et expliqués les résultats indiqués par M. von Weber dans son Mémoire du Journal de Crelle.
- » Ces résultats sont d'ailleurs des conséquences immédiates d'un théorème de M. Riquier (à savoir que tout système passif à plusieurs fonctions inconnues peut se ramener à des systèmes passifs successifs à une seule fonction

inconnue), auquel il faut joindre un théorème que j'ai donné autrefois (¹), et d'après lequel tout système différentiel passif à une seule fonction inconnue dont l'intégrale générale ne dépend que d'une fonction arbitraire d'un seul argument peut être intégré par des équations différentielles ordinaires.

» Je me réserve d'ailleurs de revenir sur le cas où le nombre des variables indépendantes est supérieur à deux.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Sur les surfaces rapportées à leurs lignes de longueur nulle. Note de M. Eugène Cosserat, présentée par M. Darboux.

« L'équation aux dérivées partielles

(1) 
$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} - \frac{1}{2} \frac{\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y}}{\frac{\partial \varphi}{\partial x}} \frac{\partial z}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y}}{\frac{\partial \varphi}{\partial y}} \frac{\partial z}{\partial y} = 0,$$

où  $\varphi$  est une fonction donnée de x et y, a été rencontrée, comme on sait, par Ribaucour dans le cas particulier où la fonction  $\varphi$  est telle que l'expression

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} dx^2 + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy^2$$

soit le carré de l'élément linéaire d'une surface à courbure totale égale à 1.

» D'autre part, l'équation

(2) 
$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right)^2 = 4\lambda \frac{\partial z}{\partial x} \frac{\partial z}{\partial y},$$

où  $\lambda$  est une fonction donnée de x et y, a été considérée récemment par M. Goursat qui a ramené son intégration à celle de la suivante

(3) 
$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} - \frac{1}{2} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial y} - \lambda u = 0$$

et en a déduit, entre autres résultats importants, l'exemple d'une équation

<sup>(1)</sup> J. Beudon, Sur certains systèmes d'équations aux dérivées partielles (Comptes rendus, 2 février 1895).

de la forme

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \, \partial y} + f\left(x, y, z, \frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y}\right) = \mathbf{0}$$

n'appartenant pas à la classe envisagée par M. Moutard et pour laquelle existe, cependant, une intégrale générale explicite.

- » Je me propose de montrer que l'équation (1) prise sous la forme la plus générale et les équations (2), (3) considérées par M. Goursat interviennent simultanément dans une question de Géométrie qui n'a pas encore été étudiée, mais qui présente, cependant, un certain intérêt.
- » Proposons-nous de déterminer les formules les plus générales qui représentent une surface rapportée à ses lignes de longueur nulle.
- » Les coordonnées cartésiennes rectangulaires X, Y, Z d'un point de la surface seront des fonctions de deux paramètres x et y vérifiant les relations

$$\left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial x}\right)^2 = \mathbf{0},$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial y}\right)^2 = \mathbf{0}.$$

» Donnons-nous arbitrairement X + iY et soit  $X + iY = \varphi$ ; nous aurons pour déterminer X - iY = z' et Z = z les deux équations

$$\frac{\partial z'}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^z,$$

$$\frac{\partial z'}{\partial y} \frac{\partial \varphi}{\partial y} = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^z.$$

» Or, en laissant de côté le cas où z et  $\varphi$  seraient liées par une relation, l'élimination de z' entre ces deux équations conduit à l'équation (1) et l'élimination de z conduit à l'équation

$$\frac{\left(\frac{\partial^2 z'}{\partial x \, \partial y}\right)^2}{\frac{\partial z'}{\partial x} \, \frac{\partial z'}{\partial y}} = \frac{\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \, \partial y}\right)^2}{\frac{\partial \varphi}{\partial x} \, \frac{\partial \varphi}{\partial y}}$$

définissant z' et qui n'est autre que l'équation (2) où l'on aurait mis en évidence une solution particulière  $\varphi$ .

- » Nous pouvons donc énoncer la proposition suivante :
- » Soit o une fonction donnée de x et y pouvant être prise arbitrairement;

si z désigne une solution de l'équation (1), les formules

(4) 
$$\begin{cases} X + iY = \varphi, \\ X - iY = -\int \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2}{\frac{\partial \varphi}{\partial x}} dx + \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2}{\frac{\partial \varphi}{\partial y}} dy, \\ Z = z \end{cases}$$

définissent une surface rapportée à ses lignes de longueur nulle; le carré de l'élément linéaire de cette surface est

$$-\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\frac{\partial \varphi}{\partial y}-\frac{\partial z}{\partial y}\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^{2}}{\frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial \varphi}{\partial y}}dx\,dy.$$

» Si l'on combine les résultats précédents avec ceux de M. Goursat, on est conduit à envisager le système

$$rac{\partial z}{\partial x} = u \sqrt{rac{\partial \varphi}{\partial x}},$$
 $rac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} rac{\partial z}{\partial y} = 2 \sqrt{rac{\partial \varphi}{\partial x}} rac{\partial \varphi}{\partial y} rac{\partial u}{\partial y}$ 

reliant deux inconnues z et u et en vertu duquel z satisfait à l'équation (1) et u à l'équation (3) où  $\lambda$  a pour valeur

(5) 
$$\lambda = \frac{1}{4} \frac{\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y}\right)^2}{\frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial y}}.$$

» La proposition énoncée précédemment prend la forme suivante :  $\varphi$  désignant une fonction donnée de x et y, et  $\lambda$  étant définie par la relation (5), les formules

$$X + iY = \varphi,$$

$$X - iY = -\int u^2 dx + \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 dy,$$

$$Z = \int u \sqrt{\frac{\partial \varphi}{\partial x}} dx + \sqrt{\frac{1}{\lambda}} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial u}{\partial y} dy,$$

où u désigne une solution de l'équation (3), définissent une surface rapportée à ses lignes de longueur nulle.

- » Les considérations précédentes conduisent à une classification des surfaces à l'égard de leurs lignes de longueur nulle et suivant la nature de la fonction  $\varphi$ ; l'expression (5) formée avec  $\varphi$  joue évidemment le rôle prépondérant, de sorte que l'étude de l'équation (2) de M. Goursat s'introduit ici d'une façon nécessaire.
- » Les surfaces qui se présentent tout d'abord dans l'ordre d'idées qui vient d'être indiqué sont évidemment celles pour lesquelles on a

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \, \partial y} = 0;$$

les formules (4) nous montrent que ce sont les surfaces minima. »

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — Sur le trace pratique des engrenages. Note de M. L. Lecornu, présentée par M. Haton de la Goupillière.

- « La théorie des engrenages plans conduit à profiler les dents suivant certaines courbes dont le tracé est assez délicat; aussi les constructeurs se contentent-ils souvent de substituer à ces courbes des arcs de cercle choisis de manière à en épouser à peu près la forme. Il est dès lors intéressant de renverser les termes du problème, c'est-à-dire de supposer a priori les dents circulaires, et de chercher comment leurs centres et leurs rayons doivent être déterminés pour obtenir un rapport des vitesses angulaires aussi peu variable que possible. M. Sharp, de Londres, a naguère examiné cette question: il s'est imposé la condition que le rapport des vitesses angulaires eût la même valeur pour trois positions du couple de dents en contact, par exemple pour la position moyenne et pour les deux positions extrêmes. Malheureusement, la construction à laquelle il est parvenu, et qui ne repose d'ailleurs que sur des calculs approchés, présente une grande complication et ne semble pas, dès lors, offrir un avantage marqué sur la plupart des méthodes usuelles. En me bornant au cas où le pas n'est qu'une petite fraction de chacune des circonférences primitives, j'ai obtenu des résultats beaucoup plus simples.
- » Si l'on considère deux arbres pour lesquels le rapport des rotations est réglé par le contact de deux profils circulaires, la distance des centres de ces deux profils reste invariable, et il en est de même de la distance de chaque centre à l'axe de rotation correspondant. La transmission équivaut ainsi à celle que réaliserait un système de deux bielles reliées par une ma-

nivelle, étant bien entendu que l'on a à considérer seulement la période pendant laquelle une même paire de dents reste en contact. Le rapport des vitesses angulaires est inversement proportionnel à celui des segments interceptés par la bielle sur la ligne des centres fixes, et tout revient à faire en sorte que le point de rencontre de la bielle avec cette ligne éprouve un déplacement négligeable. Or, j'ai trouvé qu'il existe une disposition pour laquelle, à une rotation des manivelles infiniment petite du premier ordre, correspond une valeur de ce déplacement qui est infiniment petite du troisième ordre. La construction à faire est la suivante :

» Étant donnés les centres fixes O<sub>1</sub> et O<sub>2</sub>, marquer le point de contact P des circonférences primitives, mener par ce point une droite DD' inclinée d'un angle arbitraire φ sur la ligne O<sub>1</sub>O<sub>2</sub> (en pratique cet angle doit être assez voisin de 90°). Déterminer le point Q, conjugué harmonique de P par rapport à O<sub>1</sub>O<sub>2</sub>, et prolonger PQ d'une longueur QQ' égale à ½ PQ. Projeter ensuite le point Q' en C sur la direction PC, normale en P à DD'. Le point C est le point de concours des manivelles fictives; DD' est la bielle.

» Cette construction revient à faire en sorte que P soit un point de rebroussement pour l'enveloppe de la bielle.

» J'ai calculé la variation éprouvée par le rapport des vitesses angulaires quand le système passe de la position initiale ainsi déterminée à une position voisine. Si s désigne l'arc décrit par un point de l'une des circonférences primitives dans ce changement de position, le rapport  $\rho$  des vitesses angulaires subit une variation  $\delta \rho$ , et l'on a

$$\frac{\delta \varphi}{\varphi} = \frac{(2R_1 + R_2)(2R_2 + R_1)(R_1 + R_2)}{18R_1^3 R_2^3} s \tan \varphi,$$

 $R_i$  et  $R_2$  désignant les rayons des circonférences primitives. Soient  $n_i$  et  $n_2$  les nombres de dents. Quand le point de contact d'une dent passe de la position moyenne à l'une des positions extrêmes, l'arc s est sensiblement égal à la moitié du pas, et l'on a  $\frac{R_1}{n_1} = \frac{R_2}{n_2} = \frac{s}{\pi}$ . Attribuons en même temps à  $\varphi$  la valeur  $75^\circ$  ordinairement adoptée pour les engrenages à développante, et il vient

$$\frac{\delta v}{v} = 6,43 \times \frac{(\frac{2}{2}n_1 + n_2)(\frac{2}{2}n_2 + n_1)(n_1 + n_2)}{n_1^3 n_2^3}$$

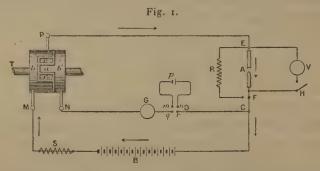
» Si, par exemple, les roues portent respectivement 30 et 60 dents, on trouve  $\frac{\delta v}{v} = 0.0017$ . C'est-à-dire qu'en supposant constante la vitesse de l'une des roues, la vitesse de l'autre éprouve, de part et d'autre de sa

valeur moyenne, une oscillation qui n'atteint pas 1 de cette valeur.

» Le principal inconvénient du système consiste dans l'impossibilité de faire engrener une même roue avec des roues de différents diamètres. »

## ÉLECTRICITÉ. — Sur le phénomène de l'arc électrique. Note de M. A. BLONDEL, présentée par M. Potier.

- « Dans un précédent travail (¹) j'ai fait connaître diverses raisons qui ne permettent pas d'admettre, dans l'arc électrique, l'existence d'une force électromotrice de nature comparable aux forces électromotrices ordinaires, et de même ordre de grandeur que la différence de potentiel entre les crayons. Je me propose aujourd'hui de compléter cette démonstration par les résultats d'expériences exécutées dans ce but, d'après une méthode nouvelle (²).
- » Cette méthode consiste à interrompre périodiquement, à des intervalles très rapprochés et pendant des instants très courts, le circuit d'un arc alimenté par un courant constant, et à réunir, pendant chaque interruption, les deux charbons à un galvanomètre; ces opérations sont faites par un commutateur tournant, dont la fig. 1 indique la disposition ainsi que le montage des circuits et des appareils.



Disposition des appareils: T, commutateur tournant; M et P, balais principaux; N, balai du galvanomètre; B, batterie d'accumulateurs (70 volts) alimentant l'arc; S, résistance de stabilité sans induction; G, galvanomètre; p, élément d'accumulateur; D, commutateur inverseur; C, interrupteur à deux directions; A, arc électrique; E et F, bornes de la lampe; R, résistance sans induction pouvant être substituée à l'arc; V, voltmètre; H, clef du voltmètre.

» Le commutateur T, entraîné par un moteur à courant continu à vitesse constante,

(1) Lumière électrique, 30 septembre 1893, p. 612.

<sup>(2)</sup> Travail exécuté au laboratoire central de la Société internationale des Électriciens, avec le concours de M. Letheule, ancien élève de l'École d'Électricité.

est formé d'un noyau en ébonite sur lequel sont placées deux bagues b et b' en cuivre dont l'une, b, est plus large que l'autre; la bague b porte une large échancrure dans laquelle trouvent place une baguette a faisant partie de b' et deux plaquette cc isolées, également en cuivre. Toutes ces parties sont séparées par de solides isolants en micavet les balais sont eux-mêmes très bien isolés de leur support par de l'ébonite, de sorte que l'isolement entre deux quelconques des balais reposant sur le commutateur et entre chaque balai et la terre a toujours dépassé 5 mégohms. Ce commutateur tourne à une vitesse d'environ 40 tours par seconde, et l'échancrure de la bague b est d'environ  $\frac{1}{5}$  de la circonférence.

- » La lampe à arc est alimentée par une batterie B donnant environ 70 volts de force électromotrice; le courant traverse successivement une résistance de stabilité S, le commutateur entre les balais M et P par l'intermédiaire de la bague b, la lampe EF et l'interrupteur C. A chaque tour, il est interrompu pendant  $\frac{1}{5} \times \frac{1}{40} = \frac{1}{200}$  de seconde par le passage de l'échancrure de la bague b sous le balai P, l'étincelle de rupture se fait sur la pièce isolée c. Ces interruptions étant très courtes et très rapprochées, l'arc présente une parfaite stabilité et ne se distingue pas d'un arc ordinaire à courant continu.
- » Le régime étant bien réglé, on établit une connexion entre q et r, de façon que l'arc se trouve fermé en court circuit sur le galvanomètre suffisamment sensible (¹) pendant chaque passage de la baguette a sous le balai P ( $\frac{1}{600}$  de seconde environ). Grâce à cette disposition, on n'a pas à craindre l'influence du refroidissement sur les conditions physiques de l'arc pendant l'extinction (²) ni par suite pendant le passage de la languette a. S'il y a donc force électromotrice elle ne peut pas ne pas se traduire par une déviation du galvanomètre et produire une déviation permanente facile à observer.
- » Une batterie auxiliaire p réduite ordinairement à un seul élément et qu'on intercale dans le circuit du galvanomètre dans un sens, puis dans l'autre, permet d'apprécier la valeur de cette force électromotrice en même temps que de vérifier la sensibilité de la méthode; il suffit, pour cela, de faire deux lectures des déviations ainsi obtenues et de les comparer à celle que donne l'arc seul.
- » D'autre part, on compare l'arc à une résistance en substituant à la lampe à arc, par la clef C, une résistance morte R, prenant sensiblement même courant et même voltage et en refaisant la même série de mesures que sur la lampe, de façon à apprécier en quoi diffèrent les phénomènes observés dans les deux cas.
  - » Le Tableau suivant résume quelques-unes des séries de chiffres ainsi

<sup>(1)</sup> Ce galvanomètre était un galvanomètre Deprez-d'Arsonval différentiel dont l'un des circuits était court-circuité pour assurer une grande fixité du spot. Le circuit utilisé avait une résistance de 128,9 ohms à laquelle on ajoutait en série une bobine qui la portait à 3676 ohms. La résistance de l'arc est négligeable en face de celle-là.

<sup>(2)</sup> C'est faute d'avoir réalisé cette condition qu'aucun des précédents expérimentateurs n'a donné de solution certaine de la question.

obtenus, les déviations étant comptées en millimètres de l'échelle transparente à partir d'un zéro repéré chaque fois.

|                    |              | Cas de l'arc. |            |           |                      |                  | C             | Cas de la résistance substituée.             |            |                                |                |  |
|--------------------|--------------|---------------|------------|-----------|----------------------|------------------|---------------|--|------------|--------------------------------|----------------|--|
|                    | F1           | tégime d      | le l'arc ( |           | Déviatio<br>galvanon |                  | on so         | Régime auquel<br>on soumet<br>la résistance. |            | Déviations<br>du galvanomètre. |                |  |
| Numéro Nat         | ure          | , ,           | Volts      | - 100     |                      | Arc a pile p.    |               | Volts  | Résistance | avec la                        | stance pile p. |  |
| l'expérience, cray |              | Ampères       |            |           | sens +               | . sens —.        | Ampères.      | 44   | seule.     |                                | sens —.        |  |
|                    | 1.           | · 5 ·         | · 35       | 7.        | 70                   | ··78 /           | · 11 - 15 · 1 | 34,5   | 0          | 71,5                           | 75             |  |
| 6)                 | I. :         | 8             | 28         | . 1       | 75                   | -72              | 8 :           | 27,7   | -9,5       | 66                             | -83            |  |
|                    | I.           | 10            | 18         | · . · · o | 75                   | -73              | . 10          | 18   | -4         | 73                             | 78             |  |
| 4 H                | I.<br>I.     | 8             | . 18       | 3,5       | . 73                 | 75               | 8             | 28   | _8         | 67                             | -82            |  |
| 5 H                | I.<br>I.     | 11            | . 4        | 1,3       | 8o :                 | 73               | 1 / <b>11</b> | 4  | 0,5        | 76                             | 73             |  |
| 6 A                |              | 7             | 20         | I         | 73                   | 73               | 1 . 7         | 20   | I I        | 76                             | 74             |  |
| 7 A                | i.<br>I.     | 7,5           | 20         | 2         | 71 ·                 | -74              | 7,5           | 20   | _3         | 71                             | 75             |  |
| 8 A                |              | 8             | 18         | . —5      | 70                   | <del>-78</del>   | 8             | 17,7   | 6          | 68                             | 79             |  |
| 9 H                | l. /<br>I. / | 8             | . 19       | · //—I    | 72,5                 | 7 <sup>'</sup> 7 |               | 17,5   | 1,2        | 75,5                           | 73             |  |
| 10 A               | l.           | 6             | 29         | 2,5       | 77                   | <del>-75</del>   | 6 6           | 29   | 2,5        | 77                             | 74             |  |

» On voit que les deux déviations produites par une force électromotrice de 2<sup>volts</sup>, 5 seulement (force électromotrice de l'accumulateur p) dans le circuit de l'arc sont très grandes par rapport à celles que donne l'arc seul. Ces dernières, ainsi que les différences entre les deux déviations différentes, qui sont de même ordre, ne suivent aucune loi systématique et rentrent dans les erreurs d'expérience; celles-ci n'ont rien d'exagéré si l'on songe que l'on rompt brusquement un courant d'une dizaine d'ampères à chaque tour du commutateur et que l'isolement de la batterie principale par rapport au galvanomètre n'est jamais absolument parfait (²). En tout

<sup>(1)</sup> Ces régimes sont les régimes apparents égaux aux 4 des régimes vrais pendant le passage du courant.

<sup>(2)</sup> Il est à remarquer, du reste, que l'isolement ne pouvait introduire que des causes d'erreurs favorables à l'idée d'une force contre-électromotrice.

cas, en admettant même que ces déviations soient ducs à autre chose que des erreurs, la plus forte de celles-ci, dans le cas de l'arc seul, ne dépasse pas cinq divisions, tandis que la pile donne en moyenne soixante-quinze divisions; la force électromotrice de l'arc ne pourrait donc dépasser

$$\frac{5}{75} \times 2,25 = 0^{\text{volt}},15.$$

- » Il y a loin de là aux 20 ou 30 volts et souvent plus qu'on lui attribue d'ordinaire.
- » Conclusions. Il me paraît définitivement établi par ces mesures que l'arc électrique, considéré à un régime donné de courant et de voltage, se comporte sensiblement comme une résistance et ne présente pas de force contre-électromotrice comparable à la différence de potentiel observée; il n'est donc pas dù à un phénomène d'électrolyse. Au degré de précision obtenu, on peut même assurer que s'il subsiste une force électromotrice résiduelle, due aux effets thermo-électriques par exemple, elle ne saurait dépasser une fraction de volt.
- » L'arc est, en définitive, équivalent à une résistance, sans que cette expérience puisse d'ailleurs permettre de déterminer la nature de cette résistance. »
- PHYSIQUE. De l'action des charges électriques sur la propriété de décharge provoquée dans l'air par les rayons X. Note de M. ÉMILE VILLARI, présentée par M. Mascart.
- « On sait que les gaz traversés par les rayons X acquièrent la propriété de décharger les conducteurs électrisés; j'ai démontré qu'ils conservent cette propriété, quoique diminuée, même après avoir parcouru des tubes de verre ou de plomb de 10<sup>m</sup> de longueur, et plus encore (¹). A la suite d'autres recherches, je suis parvenu aux conclusions suivantes:
- » L'air, traversé par les rayons X et insufflé contre l'extrémité d'un fil métallique à l'état naturel, conserve tout entière sa vertu de décharge.
- » Insufflé contre l'extrémité d'un fil électrisé  $(F\pm)$ , il perd complètement la propriété de décharger ensuite sur un électroscope  $(E\pm)$  ayant une charge de même signe que celle du fil.
- » Il conserve, au contraire, l'aptitude à décharger un électroscope  $(E \mp)$  ayant une charge de signe contraire à celle du fil.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus de l'Accademia dei Lincei, juillet et octobre 1896.

- » L'air traversé par les rayons X et lancé contre les bouts rapprochés de deux fils présentant des charges contraires, perd toute propriété de décharge; de sorte qu'il agit ensuite, sur un électroscope possédant une charge de signe quelconque, comme l'air ordinaire, sans le décharger tout à fait.
- » L'air, traversé par les rayons X, en passant par un ozonateur, mis en activité ou activé depuis peu, et, par conséquent, avec des charges restantes opposées, ou par un autre appareil semblable ayant deux charges contraires, perd toute vertu de décharge, et agit comme l'air ordinaire.
- » L'air traversé par les rayons X agit donc, dans ces expériences, comme si ses molécules avaient des charges opposées, par lesquelles il déchargerait les corps électrisés.
  - » En neutralisant avec un fil électrisé positivement, par exemple, la charge des molécules négatives, l'air ne peut plus, avec les molécules positives restantes, décharger un électroscope ayant une charge de même signe que le fil, c'est-à-dire positive; mais il décharge un électroscope possédant une charge contraire à celle du fil, c'est-à-dire négative. Il en est de même pour les charges contraires. Si l'on neutralise les deux charges des molécules, soit avec deux fils contrairement électrisés, soit avec un ozonateur, soit avec un autre appareil semblable ayant les deux charges contraires, l'air perd toute vertu de décharge (¹).
  - » Cette hypothèse, que nous ne donnons pourtant qu'avec réserve, facilite l'intelligence et l'interprétation des phénomènes; elle a permis de prévoir et de découvrir certains d'entre eux. »
  - PHYSIQUE. Sur les propriétés des gaz traversés par les rayons X et sur les propriétés des corps luminescents ou photographiques. Note de M. G. SAGNAC, présentée par M. Lippmann (2).
  - « I. L'aspect voilé des photographies obtenues à grande distance dans mes essais de diffraction (3) des rayons X m'avait conduit à supposer que l'air traversé par les rayons X est luminescent (fluorescent ou phos-

<sup>(1)</sup> Actes du Reale Istituto d'Incoraggiamento de Naples, 6 août 1896, et Comptes rendus de la Reale Accademia de Naples, 12 décembre 1896.

<sup>(2)</sup> Travail fait au laboratoire de M. Bouty, à la Sorbonne

<sup>(3)</sup> Comptes rendus du 30 mars 1896.

phorescent). On est autorisé maintenant à penser que les radiographies obtenues à grande distance doivent être voilées par les rayons X disséminés par l'air. Cette dissémination a été récemment mise en évidence par M. Röntgen (¹). Elle peut d'ailleurs être due soit à une diffusion proprement dite, soit à la luminescence de l'air (fluorescence ou phosphorescence).

- » Dans l'hypothèse d'une diffusion proprement dite, les particules du gaz diffracteraient les rayons X d'après le rapport des longueurs d'onde des rayons au diamètre des molécules du gaz (²).
- » On a constaté que, par la transmission à quelques mètres de distance dans l'air, les rayons X sont comme filtrés, et ont acquis un plus grand pouvoir de pénétration. Il faudrait alors comparer les rayons X diffusés par l'air aux rayons lumineux, surtout bleus, diffusés par un milieu rempli de corpuscules de grandeurs comparables aux longueurs d'onde, et les rayons X transmis par l'air, aux rayons lumineux, surtout rouges, transmis par les mêmes milieux troubles. Les longueurs d'onde possibles des rayons X seraient alors comparables aux dimensions des particules des gaz, c'est-à-dire probablement inférieures à la millième partie des longueurs d'onde moyennes du spectre visible. Ce résultat ne serait pas en contradiction avec les recherches de M. Gouy sur les longueurs d'onde possibles des rayons X.
- » Alors cette diffraction des rayons X par les particules des corps se manifesterait aussi pour l'état solide. J'ai bien constaté, en particulier, qu'un grand nombre de corps (³), et spécialement les métaux, frappés par les rayons X, impressionnent, à quelques millimètres de distance, même à travers certaines substances, une plaque photographique dont la face sensible nue regarde la face du corps directement frappée par les rayons X. Mais, comme je le montrerai ultérieurement, cette action photographique à distance n'est pas due à des rayons X renvoyés par le métal.
- » II. L'hypothèse d'une luminescence des gaz traverses par les rayons X semble plus probable et plus féconde. Elle serait encore soutenable si la dissémination des rayons X était liée à une véritable diffusion.

<sup>(1)</sup> Röntgen, Sitzungsberichte der Berl. Ak., mai 1897; Eclairage électrique du 17 juillet 1897.

<sup>(2)</sup> Les lois de la diffraction par un milieu trouble ont été données par Stokes et W. Strutt (L. Rayleigh). Voir à ce sujet: MASCART, Traité d'Optique, t. I, p. 335-342.

<sup>(3)</sup> Les verres en particulier. Le verre des plaques photographiques intervient ainsi par sa nature (faiblement, il est vrai, avec les plaques actuellement employées) dans le degré de sensibilité des plaques photographiques.

- » Si l'on assimile les rayons X à des rayons lumineux ultra-violets ('), leur absorption par l'air est à rapprocher de l'absorption des rayons ultra-violets. Cette absorption est, sans doute, accompagnée d'une transformation des rayons X, d'une véritable luminescence.
- » III. Or un corps luminescent peut présenter une variation importante de certaines propriétés. L'existence d'une image latente n'est, je pense, que la plus frappante de ces modifications, bien distincte d'ailleurs de ce qu'on entend par une altération chimique (²). Le rapprochement des phénomènes de luminescence et des actions photographiques montre sous leur vrai jour les belles expériences de Niepce de Saint-Victor sur l'action rayonnante des corps insolés (³).
- » On sait d'ailleurs que des rayons de grandes longueurs d'onde peuvent détruire l'image latente produite par des rayons de longueurs d'onde plus courtes (†); or, ils peuvent aussi détruire la phosphorescence; ils provoquent alors, sous forme d'émission lumineuse, la perte d'énergie emmagasinée par le corps lors de son illumination (5).
- » Certains sels d'argent acquièrent, par l'éclairement, à la fois une conductibilité électrique nouvelle et une image latente (°). De même, une plaque de soufre éclairée change de conductibilité électrique (°) et acquiert une image latente révélable en noir par la vapeur de mercure. J'ai même constaté que cette image se renverse par une surexposition prolongée au soleil. Une plaque de soufre est à la fois un corps luminescent et une véritable plaque photographique.
- » D'une manière générale, l'énergie de luminescence peut se révéler à nous:
- » 1° En se transformant en *énergie rayonnée* soit spontanément, soit sous l'influence de la chaleur ou de radiations convenables;
- » 2° En servant d'aliment ou d'amorce à un changement d'état très apparent, soit spontanément, soit sous l'influence d'une action mécanique

<sup>(1)</sup> Voir: RAVEAU, Journal de Physique, 3° série, t. V, p. 113.

<sup>(2)</sup> Voir à ce sujet : DE LA BAUME PLUVINEL, Théorie des procédés photographiques (Paris, Gauthier-Villars).

<sup>(3)</sup> NIEPCE DE SAINT-VICTOR, Comptes rendus, t. LXV, p. 505; t. LIII, p. 33, etc.

<sup>(4)</sup> L'action est remarquable avec les plaques de Daguerre (CLAUDET, Ann. de Ch. et de Phys. (3° série), t. XXII, p. 332.

<sup>(5)</sup> Becquerel, La Lumière.

<sup>(6)</sup> S. Arrhénius, Wien. Berichte, (2), t. XCVI, p. 837.

<sup>(7)</sup> MONCKMANN, Proc. R. S. L., t. XLVI, p. 136.

ou chimique, comme cela arrive dans le développement photographique;

» 3° Sans se transformer, l'énergie spéciale emmagasinée dans l'état de luminescence peut être décelée par le changement des propriétés générales du corps, par exemple les variations de la conductibilité électrique (¹).

» IV. Dès lors, on est naturellement conduit à rattacher à l'état de luminescence la conductibilité électrique spéciale que présentent les gaz traversés par les rayons X. Les changements simultanés des autres propriétés des mêmes gaz viendront à l'appui de ce rapprochement.

» Les considérations précédentes sont prévoir que la rapidité de la décharge d'un même conducteur placé dans différents gaz et l'intensité de la luminescence de ces mêmes gaz ne sont pas des phénomènes indépen-

dants. »

- M. Radiguet met sous les yeux de l'Académie, par l'entremise de M. Lippmann, une épreuve radiographique démontrant la pénétration des métaux par les rayons Röntgen.
- « D'après les résultats obtenus, il paraît possible, dès maintenant, d'appliquer les rayons X à la recherche des imperfections, soufflures, pailles, etc. dans les métaux les plus divers.
- » Les objets métalliques expérimentés comprennent: 1. Une barre d'aluminium, de 35<sup>mm</sup> de diamètre; 2. Une serrure ordinaire, munie de ses deux plaques de garde; 3. Un socle de fonte pour la construction d'une machine à vapeur horizontale (modèle en réduction); 4. Une clef en fonte métallique; 5. Une pièce de 20 francs; 6. Un éclat de cylindre d'ébonite; 7. Une médaille de l'Exposition de 1844, en bronze; 8. Une pièce de 5 francs; 9. Une montre en argent; 10. Une pièce de 10 centimes; 11. Un jeton d'expert en douane (argent); 12. Une médaille en aluminium, dont le revers a été limé.
- » On constate: 1. Dans la barre d'aluminium, les défauts de soufflures écrasées par l'étirage. 2. Les organes intérieurs de la serrure; on apprécie parfaitement la forme prismatique du pène. 3. Les différentes épaisseurs du socle de fonte, soit dans la moulure, soit dans la partie concave, sont très visibles. Une pièce de 10 francs placée sous le socle, lequel est d'une épaisseur moyenne de 7<sup>mm</sup>, donne une tache noire très

<sup>(1)</sup> Voir dans Nature du 15 juillet 1897, p. 261, l'exemple d'un changement considérable de pouvoir absorbant de certains verres d'urane pendant leur état de luminescence.

Voir aussi, dans lord Kelvin, Conférences et Allocutions (trad. française, p. 123, 134, 183), comment on peut, d'après Stokes, se représenter l'état de la matière luminescente.

accentuée. On distingue deux taches, qui sont les tenons réservés sous le socle pour recevoir les tiges de fixage. 4. Des défauts de fonte dans l'intérieur de la clef sont indiqués. 5. Sur le cliché, quelques détails de l'effigie sont visibles. 6. Le morceau d'ébonite a disparu. 7. La face et le revers de la médaille sont très visibles. 8 et 11. Les pièces d'argent ne montrent pas grand détail. 9. Les organes de la montre radiographiée au travers du cadran se montrent très distinctement, le boîtier en argent a été conservé : le verre était relevé. 10. La face et le revers de la pièce sont très visibles. 12. La pièce d'aluminium a complètement disparu.

» Il est certain que, pour obtenir les meilleurs résultats, il ne faudrait pas réunir sur la même plaque et soumettre au même régime des métaux aussi différents que ceux qui ont été réunis pour cette expérience. »

SPECTROSCOPIE. — Sur le spectre du carbone. Note de M. A. DE GRAMONT, présentée par M. Friedel (1).

« Les carbonates alcalins, sous l'action de l'étincelle fortement condensée et dans les conditions que j'employais jusqu'ici pour la production des spectres des métalloïdes dans les sels fondus (2), ne donnent, lorsqu'ils sont maintenus en fusion dans la flamme, que les raies des métaux, sans traces de celles de l'air ou du carbone. Mais si la source de chaleur est rapidement écartée, le sel fondu n'étant plus dans la flamme, les raies du carbone apparaissent soudain, faciles à reconnaître, malgré le spectre de l'air se manifestant en même temps. Si l'on augmente la longueur de l'étincelle en éloignant l'une de l'autre les spatules de platine recouvertes du carbonate fondu, on voit s'accroître l'éclat du spectre du carbone. Celui-ci paraît donc exiger, pour se manifester, une distance explosive correspondant à une différence de potentiel notablement plus considérable que lorsqu'il s'agit des métalloïdes qui ont fait, jusqu'à présent, l'objet des précédentes Communications. Désireux cependant de maintenir une étincelle très courte sur le sel fondu, pour éviter autant que possible l'apparition du spectre de l'air, j'ai été amené à établir une coupure dans le circuit venant de la bobine, en y intercalant un excitateur à écartement modifiable pour me permettre de régler la différence de potentiel de décharge du condensateur, formé d'un nombre variable de bouteilles de Leyde. Le

<sup>(1)</sup> Cette Note avait été présentée à l'Académie dans la séance du 5 juillet.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 8 juillet 1895, 8 juin, 16 juin, 29 juin 1896, 3 février 1897.

sel fondu était maintenu en fusion pâteuse en dehors, et de préférence audessus, de la flamme basse et non éclairante d'un brûleur de Bunsen. En opérant ainsi, on voit apparaître d'une manière très nette le spectre de lignes du carbone.

- » Celui-ci a été l'objet des recherches de nombreux expérimentateurs, dont les premiers en date le présentaient comme formé d'un grand nombre de raies dues pour la plupart à des impuretés et éliminées peu à peu dans les travaux successifs. Il m'a semblé intéressant d'établir les raies données par les carbonates, plus faciles à purifier que le carbone lui-même, et d'autant plus que le spectre de ce corps n'avait pas encore été obtenu dans les sels fondus. J'ai tenu auparavant à déterminer le spectre donné par le carbone libre dans les mêmes conditions électriques et optiques employées ensuite pour sa recherche dans les sels en fusion; du charbon de cornue, préalablement soumis à l'action des acides bouillants, puis du graphite de Sibérie de la mine Alibert (¹), ont été étudiés au spectroscope dans l'air, dans l'hydrogène et dans l'acide carbonique soigneusement desséchés, ce dernier gaz ayant été aussi l'objet d'un examen dans un tube excitateur à électrodes de platine.
- » Les appareils de production de l'étincelle, bobine et condensateur, ainsi que le spectroscope à vision directe à deux prismes composés, étaient les mêmes que dans les recherches précédemment exposées ici au sujet des minéraux et des sels fondus.
- » Le charbon de cornue, même après traitement par les acides, continuait à donner les raies nombreuses signalées par Watts et attribuables à des impuretés, parmi lesquelles le calcium, le baryum et le fer.
- » Le graphite de Sibérie, au contraire, n'a présenté que le spectre du carbone, spectre de lignes et bandes de Swan entremêlés. Les groupes de raies suivants formaient, dans le vert et le bleu, le spectre de Swan observé, quelle que fût la condensation (jusqu'à 6 jarres = 70 Dq) avec les différentes formes de carbone, aussi bien dans l'acide carbonique et dans l'hydrogène que dans l'air sec: (563,5; 558,5; 554,0; 550,1; 547,0); (516,4; 512,8; 509,5); (473,5; 471,3; 469,6; 468,4; 467,6); (437,5, commencement d'une bande diffuse irrésoluble finissant vers 432 environ).
- » Ces bandes ont paru augmenter d'intensité dans l'hydrogène, surtout avec un courant rapide de ce gaz (2). D'autre part, je n'ai jamais trouvé

<sup>(1)</sup> Collection de l'École des Mines.

<sup>(2)</sup> Avec un courant trop rapide, l'action des flacons laveurs peut devenir insuffi-C. R., 1897, 2° Semestre. (T. CXXV, N° 3.)

trace du spectre de Swan dans les sels fondus, où le spectre de lignes du carbone apparaissait seul, avec celui du métal présent dans le sel.

» L'observation, qui précède, d'un spectre de bandes concurremment avec un spectre de lignes dans des conditions électriques où j'ai toujours obtenu des spectres de dissociation m'a paru devoir être signalée ici.

» Le carbone libre m'a, en outre, toujours présenté, dans les différents gaz, une raie rouge très bien visible, un peu nébuleuse : 609,70 (R<sup>d</sup>), dont l'attribution me paraît douteuse, car je ne l'ai jamais retrouvée dans le spectre de dissociation des carbonates. Sa présence est incontestable avec le graphite où aucune raie étrangère au carbone n'est apparue.

» Une raie du second spectre ou spectre composé de l'hydrogène, étudié par Hasselberg, puis par Ames, semblerait s'en rapprocher : 609,77 (Å), mais j'ai obtenu 609,70 (R<sup>d</sup>) dans l'acide carbonique et dans l'air absolument secs en l'absence de toute trace de la principale raie de l'hydrogène  $\text{H} \approx 656,31$ , tandis qu'en opérant dans ce dernier gaz pur la raie 609,70 n'augmente pas en intensité, malgré l'apparition des principales lignes du second spectre de l'hydrogène, et notamment de 505,50 (R<sup>d</sup>) beaucoup plus caractéristique de celui-ci.

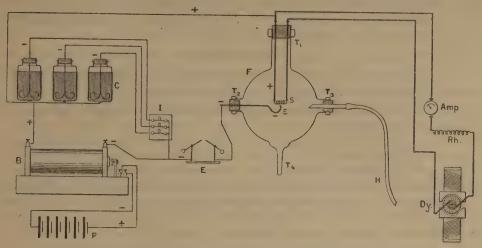
» Afin d'être certain de l'origine des raies que j'attribue au carbone, et pour ne laisser subsister aucun doute à leur sujet, j'ai observé, dans l'hydrogène pur, l'étincelle condensée éclatant sur les carbonates alcalins fondus par l'incandescence d'une spirale de platine, rougie au moyen du courant d'une petite dynamo, ou mieux d'une batterie d'accumulateurs. La figure schématique ci-jointe donnera une idée du dispositif. L'expérience est délicate et de peu de durée, car le sel est rapidement volatilisé et pulvérisé par l'étincelle; il se condense en nuages sur les parois, exposées en outre à la rupture par la projection des gouttelettes fondues. On évite, en grande partie, ces derniers inconvénients en augmentant la capacité du ballon jusqu'à 1<sup>lit</sup> environ.

» Néanmoins, toutes les raies mesurées dans l'air ont été retrouvées avec certitude en opérant dans cet appareil sur K<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> et Li<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>, fondus ainsi en dehors de la présence de tout gaz carboné. On s'était, du reste, assuré, d'autre part, que l'étincelle produite au-dessus d'un brûleur de

sante et un certain entraînement d'HCl se produire, décelé par l'apparition de Cly (522,0; 521,6) que j'ai signalé comme le groupe le plus sensible du chlore (Ann. de Chim. et de Phys., 7° série, t. X, février 1897).

Bunsen ne donnait pas les lignes du carbone, en l'absence des carbonates.

» Dans une prochaine Communication, je me propose de faire connaître



P, pile à treuil de six éléments actionnant la bobine B.—C, condensateur formé de six jarres dont trois seulement figurées ici. Toutes les armatures extérieures sont constamment reliées à l'un des pôles de la bobine. Les armatures intérieures peuvent être reliées à volonté, à l'autre pôle de la bobine, par les cavaliers mobiles d'un interrupteur à godets de mercure I.—E, excitateur à écartement variable, permettant de régler la différence de potentiel de décharge du condensateur C.—F, flacon à quatre tubulures, d'environ 1<sup>lit</sup>, plein d'hydrogène sec arrivant en H, T3 et sortant en T4.—S, spirale de platine formée de quatre fils de 0<sup>mm</sup>, 1, recouverte du sel fondu, et portée à l'incandescence par le courant d'une petite dynamo Dy, réglé au moyen d'un rhéostat Rh et d'un ampèremètre Amp.— s, étincelle condensée jaillissant sur le sel fondu dans l'hydrogène et étudiée avec un spectroscope non figuré ici.

les longueurs d'onde des raies du spectre de lignes du carbone dans les sels fondus et de les comparer à celles que d'autres expérimentateurs ont obtenues avec le carbone libre. »

CHIMIE. — Action de l'hydrate cuivrique sur les dissolutions de nitrate d'argent : sel basique argento-cuivrique. Note de M. Paul Sabatier.

- « On admet avec H. Rose (Ann. Pogg., t. CI, p. 321) que l'oxyde d'argent, mis en excès au contact d'une solution froide de nitrate cuivrique, précipite totalement le cuivre sous forme d'hydrate cuivrique bleu clair, et, inversement, que l'hydrate cuivrique n'a aucune action sur les solutions d'azotate d'argent.
- » Effectivement, dans l'un ou l'autre cas, la liqueur finale ne renferme aucune trace de cuivre. Mais mon attention a été appelée par la coloration

toute spéciale, bleu gris un peu violacé, du prétendu hydrate cuivrique, ainsi précipité au milieu d'un excès d'oxyde d'argent. J'ai constaté que cette matière apparaît au microscope comme constituée par un amas de fines aiguilles, et que, calcinée fortement, elle dégage des vapeurs nitreuses assez abondantes.

- » J'ai repris l'étude attentive de cette réaction :
- » 1° En faisant agir des poids connus et variés d'oxyde d'argent sur une quantité déterminée de solution du nitrate cuivrique;
- » 2º En mettant l'hydrate cuivrique directement au contact d'une solution de nitrate d'argent.
- » I. Action de l'oxyde d'argent sur une solution d'azotate cuivrique. 1° Une faible quantité d'oxyde d'argent est introduite dans la liqueur cuivrique [celle-ci contenait par litre \( \frac{1}{6} \) (AzO<sup>3</sup>)<sup>2</sup> Cu]. Après un contact assez prolongé, le liquide renferme du nitrate d'argent, mais conserve encore du nitrate de cuivre. Tout l'oxyde d'argent a disparu et se trouve remplacé par une poudre bleu verdâtre pâle, amorphe, qui est du nitrate basique de cuivre, Cu (AzO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, 3Cu (OH)<sup>2</sup>.

» La réaction a été:

$$4 \text{ Cu} (\text{Az O}^3)^2 + 3 \text{Ag}^2 \text{O} + 3 \text{H}^2 \text{O} = \text{Cu} (\text{Az O}^3)^2, 3 \text{Cu} (\text{O H})^2 + 6 \text{Ag Az O}^3.$$

- » La liqueur renferme à l'état de nitrate tout l'argent de l'oxyde employé, et une certaine dose de cuivre, si, comme on l'a admis, on a pris un excès de nitrate cuivrique [plus de \( \frac{4}{3} \) molécule Cu (AzO<sup>3</sup>)<sup>2</sup> pour 1 molécule Ag<sup>2</sup>O].
- » 2° On oppose exactement 1 molécule d'oxyde d'argent à 1 molécule de nitrate cuivrique. Dans ce cas, la liqueur se décolore complètement et ne renferme plus que du nitrate d'argent : en même temps, l'oxyde d'argent disparaît peu à peu et se change en une poudre bleu gris violacé, qui, séparée de l'eau-mère et lavée rapidement avec de l'eau froide, présente la composition d'un nitrate basique mixte de cuivre et d'argent,  $3 \text{ Cu} \, O$ ,  $2 \, (\text{Ag} \, \text{Az} \, O^3)$ ,  $3 \, \text{H}^2 \, O$ .
  - » L'analyse a donné

|                                |          | Trouvé.   |  |
|--------------------------------|----------|-----------|--|
|                                | Calculé. |           |  |
| Gu O                           | 37,7     | 38,6 37,6 |  |
| Ag                             | 34,1     | 33,4 33,9 |  |
| Az <sup>2</sup> O <sup>5</sup> | 19,6     | 19,1 »    |  |
| H <sup>2</sup> O               | 8,6      | 8,6 ° »   |  |

» La réaction qui le fournit est

$$3 \text{Cu} (\text{Az O}^3)^2 + 3 \text{Ag}^2 \text{O} + 3 \text{H}^2 \text{O} = 3 \text{Cu O}, 2 \text{Ag Az O}^3, 3 \text{H}^2 \text{O} + 4 \text{Ag Az O}^3.$$

» On vérifie bien que, en partant d'une liqueur ayant par litre 4 molécule d'azotate cuivrique, soit 4 équivalent d'acide nitrique, on arrive à une solution de nitrate d'ar-

gent qui ne renferme plus que d'équivalent d'acide, c'est-à-dire les 2 de l'acide primitif.

- » 3º Si la dose d'oxyde d'argent opposée à 1 molécule de nitrate cuivrique surpasse 1 molécule, on a production du même composé, qui demeure mélangé avec un excès d'oxyde d'argent non transformé.
- » 4° Si la dose d'oxyde est comprise entre 3 de molécule et 1 molécule, la réaction est intermédiaire entre les deux premiers cas.
- » II. Action de l'hydrate cuivrique bleu sur les solutions d'azotate d'argent. Ainsi que le faisait espérer la réaction décrite plus haut, le nitrate basique mixte d'argent et de cuivre peut être préparé directement, en mettant à froid, dans un excès de solution pas trop diluée d'azotate d'argent, de l'hydrate cuivrique bleu Cu(OH)². Les liqueurs demi-normales (AgAzO³ = 2lit) conviennent très bien. On peut se servir indifféremment de l'hydrate cuivrique floconneux très altérable, obtenu en précipitant les sels de cuivre par la potasse et lavant très rapidement à l'eau froide, ou bien de l'hydrate beaucoup plus stable, que Péligot a préparé en précipitant par la potasse la solution ammoniacale d'un sel cuivrique et lavant à l'eau tiède.
- » La teinte bleue de l'oxyde se modifie bientôt et, après plusieurs jours, il est entièrement transformé en un amas d'aiguilles microscopiques, faciles à laver, du sel 3 Cu O, 2 Ag Az O<sup>3</sup>, 3 H<sup>2</sup>O.
- » L'oxyde anhydre CuO ou l'hydrate brun Cu<sup>4</sup>H<sup>2</sup>O<sup>5</sup> (<sup>1</sup>), même après plusieurs semaines de séjour dans la solution d'azotate d'argent, ne donnent lieu à aucune formation d'aiguilles du sel mixte.
- » Au contraire, en se servant d'hydrates bruns à composition intermédiaire entre Cu(OH)² et Cu<sup>5</sup>H²O³, tels qu'on les produit par déshydratation spontanée incomplète de l'hydrate précipité au sein même des solutions, on constate une formation partielle d'aiguilles: c'est là un caractère chimique positif, qui confirme la réalité de l'hydrate tétracuivrique.
- » Ainsi, en opérant avec de l'hydrate bleu précipité par la potasse et légèrement bruni par déshydratation pendant les lavages, la production du sel mixte a lieu seu-lement à partir de l'hydrate bleu; l'hydrate brun, qui s'y trouve en petite quantité, demeure libre et, plus léger que les cristaux du nitrate mixte, demeure en suspension dans la liqueur, ce qui permet de le séparer par des décantations réitérées et d'obtenir le sel pur (²).
- » III. Propriétés du nitrate basique argento-cuivrique. Le sel est une poudre bleu violacé qui, au microscope, se présente sous forme d'aiguilles fréquemment associées en gerbes : ce sont des prismes très allongés, terminés à l'extrémité par une base normale aux arêtes, ou par une face très inclinée.
- » Il est inaltérable dans l'air sec. Calciné modérément, il dégage de l'humidité et noircit en donnant un mélange d'oxyde cuivrique et de nitrate d'argent : une température plus haute détruit ce dernier en laissant de l'argent et de l'oxyde de cuivre.

<sup>(1)</sup> Voir à ce sujet ma Communication (même Tome, séance du 12 juillet 1897).

<sup>(2)</sup> Le nitrate basique de cuivre n'est pas altéré dans les solutions d'azotate d'argent à froid.

- » L'eau chaude le transforme rapidement en hydrate cuivrique brun et nitrate d'argent qui se dissout. Aussi l'action d'un excès d'oxyde d'argent sur une dissolution bouillante de nitrate cuivrique conduit au déplacement total sans formation de sel basique. L'eau froide se comporte d'une manière analogue, mais n'agit que très lentement.
- » Il en est de même des solutions très diluées d'azotate d'argent. En abandonnant un excès d'hydrate cuivrique dans une solution concentrée d'azotate d'argent, la formation du sel basique mixte bleu violacé se produit d'abord assez vite, puis se ralentit à mesure que la liqueur s'appauvrit en argent : vers 25°, la limite de formation était à peu près atteinte, quand la liqueur ne contenait plus que 7<sup>gr</sup> d'argent pur libre.
- » Le nitrate basique mixte, mis au contact d'une solution de nitrate cuivrique, se transforme en nitrate basique de cuivre avec solubilisation du nitrate d'argent.
- » Ainsi que le montre sa formule, ce sel peut être regardé comme du nitrate tétracuivrique  $3 \,\mathrm{Cu}(\mathrm{OH})^2.\mathrm{Cu}(\mathrm{AzO^3})^2$ , où l'atome de Cu divalent est remplacé par  $2 \,\mathrm{Ag}$ : mais la dissemblance absolue entre l'aspect cristallographique des deux sels ne permet pas d'admettre un isomorphisme quelconque.
- » Cette formation de sel basique mixte argento-cuivrique n'est pas limitée aux nitrates : j'ai trouvé qu'une production analogue a lieu à partir des sulfates, des chlorates, des hyposulfates, ainsi que je me propose de l'exposer dans une prochaine Communication. »

## THERMOCHIMIE. — Hydrobenzamide, amarine et lophine. Note de M. Marcel Delépine.

« On sait que les aldéhydes aromatiques s'unissent à l'ammoniaque avec élimination de tout leur oxygène aldéhydique pour donner des hydramides; ces derniers peuvent s'isomériser et donner des glyoxalidines, bases qui peuvent perdre H² et se transformer en glyoxalines. Dans le cas particulier de l'aldéhyde benzylique, ces corps sont respectivement : l'hydrobenzamide, l'amarine et la lophine. Voici les formules développées qu'on leur donne couramment :

$$\begin{array}{c} C^{6}H^{5}.CH = Az \\ C^{6}H^{5}.CH = Az \\ \hline \\ Hydrobenzamide. \end{array} \begin{array}{c} C^{6}H^{5}.CH - Az \\ C^{6}H^{5}.CH = Az \\ \hline \\ C^{6}H^{5}.C - Az \\ \hline \\ C$$

» Je me suis proposé de mesurer les changements d'énergie qui s'effectuent dans ces diverses transformations; aux expériences purement thermochimiques j'ai ajouté quelques observations nouvelles, survenues au cours de ce Travail.

» Hydrobenzamide: C<sup>21</sup>H<sup>18</sup>Az<sup>2</sup>. — Ce corps, obtenu facilement en maintenant en contact l'aldéhyde benzylique avec l'ammoniaque aqueuse, a été purifié par cristallisations dans l'alcool; après analyse élémentaire très concordante, il a été soumis à la combustion et a donné par gramme:

Soit, par molécule de 298gr:

d'où

$$C^{21} + H^{18} + Az^2 = C^{21}H^{18}Az^2$$
 hydrobenzamide solide...  $-66^{Ca1}$ , 8

» Amarine: C<sup>21</sup>H<sup>18</sup>Az<sup>2</sup>. — Obtenue par isomérisation, en maintenant l'hydrobenzamide à 130° pendant deux heures. Après les purifications voulues, elle a été recristallisée dans l'alcool moyennement concentré; j'ai eu l'amarine fusible à 100°, chiffre communément indiqué; mais cette dernière ne répond pas à la composition C<sup>21</sup>H<sup>18</sup>Az<sup>2</sup>.

» L'analyse donne, en effet, les résultats suivants, en centièmes :

| C                              | 82,06      | 81,94 |
|--------------------------------|------------|-------|
| H,                             | 6,23       | 6,69  |
| H <sup>2</sup> O perdue à 105° | 2,96, 2,89 | 2,99  |

tandis que le calcul, pour la formule  $C^{21}H^{18}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$ , exige : C, 82,08; H, 6,18;  $H^2O$ , 2,93 pour 100.

- » Pendant la perte d'eau à 105°, le produit se liquéfie d'abord, puis redevient ensuite complètement cristallisé; il ne fond plus qu'à 130°-131° et présente exactement la composition de l'amarine anhydre. Recristallisé dans l'éther anhydre, il fond à 129°.
- » C'est donc à tort que Claus (1) a indiqué une amarine allotropique fondant à 126°, obtenue en maintenant l'amarine fusible à 100°, pendant longtemps sous l'eau bouillante. Cet auteur indique que cette variété d'amarine fond de nouveau à 100°, lorsqu'on la fait cristalliser dans l'éther; il est probable que l'éther employé n'était pas sec et que l'amarine, primitivement déshydratée par une température prolongée de 100°, a pu reprendre, à cet éther, l'eau nécessaire à son hydratation.
- » D'autres auteurs indiquent 113° pour point de fusion de l'amarine. D'après mes expériences, il n'y a qu'une amarine : anhydre, elle fond à 130°-131°; hydratée, elle fond à 100°; les divergences des points de fusion de divers auteurs proviennent vraisemblablement de l'état d'hydratation variable du produit.
- » Voici d'ailleurs les résultats des combustions des deux substances; rapportés au gramme, ils en montrent la profonde différence :
- I. Amarine f. 130°-131°. 8884°al, 4 8898°al, 9 8906°al, 6 Moyenne. 8896°al, 6 II. Amarine f. 100°..... 8624°al, 2 8648°al, 9 8636°al, 9 Moyenne. 8636°al, 6
- » Cette différence atteint \(\frac{1}{30}\), c'est-à-dire plus de dix fois la sensibilité des méthodes calorimétriques:

<sup>(1)</sup> D. chem. G., t. XVIII, p. 1678.

» On déduit de ces chiffres, par molécule d'amarine :

|     |              |              |           | A volume                | A pression              |
|-----|--------------|--------------|-----------|-------------------------|-------------------------|
| _   |              |              |           | constant.               | constante.              |
| I.  | Anhydre, cha | leur de comb | ustion    | 2651 <sup>cal</sup> , 2 | 2653 <sup>cal</sup> , 2 |
| II. | Hydratée,    | »            | • • • • • | 2651 cal, 4             | 2653cal, 4              |

et pour chaleurs de formation :

» Comme il fallait s'y attendre, la méthode des combustions ne peut pas ici permettre de décider de la chaleur de formation de l'hydrate à partir du corps anhydre, car une erreur de 1000 sur la chaleur de combustion entraîne avec elle des résultats inexacts; aussi ai-je préféré déterminer directement cette valeur en dissolvant successivement l'amarine et son hydrate dans l'acide acétique dilué (2 mol. = 1 lit). J'ai pris r mol. de base et 30 d'acide; les dissolutions sont instantanées, ainsi que les dégagements de chaleur; j'ai trouvé :

Chaleur de dissolution et de neutralisation de l'amarine anhydre.... 6<sup>cal</sup>, 1 hydratée... 4<sup>Ca1</sup>,8 d'où

et 
$$[\alpha] C^{21} H^{18} Az^{2} sol. + \frac{1}{2} H^{2} O liq. = C^{21} H^{18} Az^{2}, \frac{1}{2} H^{2} O sol. + I^{Cal}, 8$$

$$[\beta] C^{21} H^{18} Az^{2} sol. + \frac{1}{2} H^{2} O sol. = C^{21} H^{18} Az^{2}, \frac{1}{2} H^{2} O sol. + I^{Cal}, I$$

» En combinant la donnée [a] avec les chiffres des expériences II on a, pour chaleur de formation de l'amarine anhydre, d'après celle de son hydrate, -53cal, 9; ce qui revient à dire que les chaleurs de combustion concordent autant qu'on le peut désirer.

» On peut donc adopter avec une certitude voisine de 1611 la valeur moyenne des deux séries d'expériences et écrire que

» Lophine: C21 H16 Az2. — Celle que j'ai utilisée provenait de l'action de l'ammoniaque sur une solution alcoolique de benzile et d'aldéhyde benzylique (Radziszewski).

» Sa combustion a donné par gramme :

» Soit, pour une molécule de 296gr:

A volume A pression constant. constante. Chaleur de combustion..... 2585cal, 85 2587cal, 6 et pour chaleur de formation

$$C^{21} + H^{16} + Az^2 = C^{21}H^{16}Az^2$$
 sol. ..... -55<sup>Cal</sup>, 3

» Conclusions. — Si l'on considère la chaleur de formation de l'hydrobenzamide d'après son mode de préparation, on trouve :

$$3\,C^6\,H^5\,.\,CH\,O\,liq. + 2\,Az\,H^3\,diss. = (\,C^6\,H^5\,.\,CH)^3 = Az^2\,sol. + 3\,H^2\,O\,liq\,. \quad + 2\times 11^{Cal}$$

c'est-à-dire beaucoup moins que dans l'union des acides forts avec l'ammoniaque; aussi ceux-ci la décomposent-ils en ses générateurs. Cette valeur est aussi beaucoup plus faible que dans l'union de l'ammoniaque avec l'aldéhyde formique, et, en effet, j'ai constaté que l'hydrobenzamide, en contact à froid avec CH<sup>2</sup>O dissous, se décompose totalement en aldéhyde benzylique et hexaméthylène-amine. Vu l'insolubilité de l'hydrobenzamide, il faut plusieurs semaines et une agitation fréquente; à chaud, la transformation est immédiate.

» On a encore:

```
IIy drobenzamide = amarine..... + 13<sup>cal</sup>, 9
```

» Aussi l'amarine est-elle d'une nature essentiellement différente; outre la basicité qu'elle a acquise et dont il sera parlé ultérieurement, elle est indécomposable par les acides et l'aldéhyde formique. En dehors de toute idée sur sa constitution, on a :

3 C<sup>6</sup> H<sup>5</sup>. CHO liq. + 2 Az H<sup>3</sup> diss. = C<sup>21</sup> H<sup>18</sup> Az<sup>2</sup> amarine sol. + 3 H<sup>2</sup>O liq. +2×17<sup>Cal</sup>,95 chiffre supérieur à la saturation par l'ammoniaque de tous les acides connus. L'aldéhyde formique s'y combine en donnant une combinaison C<sup>21</sup> H<sup>18</sup> Az<sup>2</sup>, CH<sup>2</sup>O, fusible vers 145°; perdant, à 180°, 8,57 pour 100 d'aldéhyde formique, au lieu de 9,14 qu'elle contient. L'ammoniaque détruit cette combinaison quantitativement, en donnant de l'amarine et de l'hexaméthylène-amine.

» Les transformations de l'hydrobenzamide et de l'amarine en lophine, par perte de H², dégageraient respectivement 11<sup>Cal</sup>, 5 et — 2<sup>Cal</sup>, 4; mais cette réaction, lorsqu'on l'effectue à haute température, se passe autrement: j'ai reconnu qu'il se faisait ½ environ d'hydrocarbures, principalement du toluène. On peut la représenter, pour la plus grande partie, par l'équation

$$7^{C^{2}}H^{18}Az^{2}$$
 sol. =  $6^{C^{2}}H^{16}Az^{2}$  sol. +  $2^{4}AzH^{3}$  gaz +  $3^{6}H^{8}$  liq.,

laquelle dégage  $7 \times 23^{\text{Cal}}$ , 8 avec l'hydrobenzamide et  $7 \times 9^{\text{Cal}}$ , 95 avec l'amarine. C'est l'hydrogénation totale d'une molécule génératrice qui permet l'oxydation des six autres.

» L'amarine oxydée directement donne

$$C^{21}H^{18}Az^2$$
 sol.  $+O = C^{21}H^{16}Az^2$  sol.  $+H^2O$  liq .....  $+66^{Cal}$ , 6

C'est aussi un des procédés de préparation de la lophine.

» Bref, on peut reconnaître ici l'universalité constante des lois thermiques régissant les transformations chimiques de ces molécules compliquées. »

## CHIMIE ORGANIQUE. — Nouvelles synthèses à l'aide de l'éther cyanosuccinique. Note de M. L. Barthe, présentée par M. Friedel.

« I. Action du bromure de triméthylène. — A une solution de 35°, 45 de sodium dans 150° d'alcool absolu on ajoute 305° de cyanosuccinate d'éthyle, de façon à produire du cyanosuccinate d'éthyle sodé qui a été additionné de 135°, 25 de bromure de triméthylène : le mélange a lieu sans échauffement. On a chauffé au bain-marie et au réfrigérant ascendant pendant cinq heures; au bout de ce temps il s'est fait un abondant précipité de bromure de sodium. L'alcool a été distillé, et le résidu a été traité par de l'eau distillée froide qui a précipité une huile brunâtre qu'on a reprise avec de l'éther. La solution éthérée a été desséchée sur du chlorure de calcium fondu, puis distillée. Le résidu, huileux, distillé au bain d'huile, sous une pression de 0<sup>m</sup>, 075 a fourni à 215° un liquide huileux, qui, soumis à l'analyse, a fourni des résultats conduisant à la formule du méthylnitrile 3,7, diméthyloate d'éthyle 3,7, nonane-dioate d'éthyle, formé en vertu de la réaction suivante:

» En préparant pour une étude ultérieure une certaine quantité de ce composé liquide, la rupture, à mon insu, d'un ballon qui le renfermait non rectifié a eu pour heureux résultat d'amener la prise en masse du produit; ce dernier, après dessiccation sur des plaques de porcelaine dégourdie, fut purifié par des cristallisations dans l'alcool absolu. Il a fourni des cristaux blancs, soyeux, légers, fondant à 69°. Leur analyse répond à la composition du liquide analysé plus haut. Leur poids moléculaire a aussi été déterminé par la méthode cryoscopique, en employant l'acide acétique comme dissolvant (constante 39).

|   |          | $\begin{array}{c} Calcul\acute{e} \\ pour \\ C^{21}H^{30}Az^2O^8. \end{array}$ |
|---|----------|--|
| Poids de l'acide acétique                                   | 45gr, 92 | » »  |
| Substance   | 6gr      | ))   |
| Solidification de l'acide anhydre                           | 160,46   | »  |
| Solidification de l'acide après dissolution de la substance | 150, 29  | ) ))   |
| Abaissement observé   | 10, 17   | . »  |
| Poids moléculaire trouvé                                    | 435      | 438  |

» Je poursuis l'étude de ce composé, que j'obtiens maintenant cristallisé sans passer par la distillation : il suffit d'amorcer avec un cristal le résidu huileux abandonné par la solution éthérée préalablement desséchée sur du chlorure de calcium. Les cristaux sont étalés sur des plaques de porcelaine dégourdie et purifiés par de nouvelles cristallisations dans l'alcool ou dans l'éther.

» II. Action de l'éther α-bromoisobutyrique. — 25<sup>gr</sup> d'éther cyanosuccinique ont été traités par 2<sup>gr</sup>, 90 de sodium dissous dans l'alcool absolu, et à 27<sup>gr</sup>, 25 d'éther cyanosuccinique sodé, ainsi obtenu, on a ajouté 24<sup>gr</sup> d'éther α-bromoisobutyrique (point d'ébullition 163°, 6). Le mélange se fait avec un léger échauffement. On chauffe au réfrigérant ascendant pendant trois heures environ. En continuant les opérations comme précédemment, on obtient un liquide huileux, qui passe presque entièrement à la distillation, à la température de 233°-235°, sous une pression de 0<sup>m</sup>, 025.

» Soumis à l'analyse, ce composé a fourni des résultats conduisant à la formule du diméthylcyanotricarballylate d'éthyle, formé comme l'indique la réaction suivante

$$\begin{array}{c} CH^{3} \\ CH^{3} \\ CH^{3} \\ CBr. CO^{2}C^{2}H^{5} + NaC - CO^{2}C^{2}H^{5} \\ CH^{2}. CO^{2}C^{2}H^{5} \\ CH^{2}. CO^{2}C^{2}H^{5} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} CH^{3} \\ CH^{3} \\ CH^{2}. CO^{2}C^{2}H^{5} \\ CH^{2}. CO^{2}C^{2}H^{5} \\ \end{array}$$

» Ce composé nouveau se prépare très bien; le rendement est presque théorique. Soumis à une température de — 30°, il n'a pas cristallisé. L'étude ultérieure de ses dérivés paraît devoir être très intéressante.

» Je rappellerai que, en faisant agir l'éther monobromopropionique-a sur le cyanacétate d'éthyle sodé, j'ai obtenu (†) le diméthyleyanotricar-CH<sup>3</sup>.CH.CO<sup>2</sup>C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>

ballylate d'éthyle symétrique CCAz , isomère du composé pré-CH³.CH.CO²C²H⁵

cédent. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur quelques combinaisons de la phénylhydrazine et d'azotates métalliques. Note M. J. Moitessier, présentée par M. Friedel.

« Les azotates des métaux de la série magnésienne s'unissent directement à la phénylhydrazine, comme les sels halogénés correspondants (²), en donnant des combinaisons cristallisées. Ces combinaisons présentent

<sup>(1)</sup> Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, p. 36; 1891.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. CXXIV, p. 1242, 1306, 1529.

les réactions de la phénylhydrazine et celles du métal qu'elles renferment; elles déflagrent par la chaleur, comme les azotates en présence de charbon ou d'une substance organique, en laissant une résidu plus ou moins abondant d'oxyde métallique.

- » Azotate de cobalt phénylhydrazinique: (AzO³)²Co.2(C⁶H⁵, Az²H³).H²O. Dans une solution aqueuse à 10 pour 100 d'azotate de cobalt cristallisé, préalablement étendue de deux fois son volume d'alcool à 95°, on verse rapidement, et en agitant, de la phénylhydrazine (deux ou trois molécules pour une molécule d'azotate de cobalt). Il se forme, au bout de très peu de temps, un abondant précipité cristallin, formé de fines aiguilles microscopiques, groupées en étoiles. Le composé ainsi obtenu est lavé à l'alcool à 40°, essoré, desséché dans le vide, puis à l'étuve. Il répond alors à la formule (AzO³)²Co.2(C⁶H⁵, Az²H³). Le dosage volumétrique de la phénylhydrazine par l'iode a donné 53,8 pour 100, au lieu de 54,1, quantité calculée.
- » L'azotate de cobalt phénylhydrazinique est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool à froid, plus soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. Par l'action de la chaleur, il bleuit vers 210°, puis brunit peu à peu, sans fondre, jusqu'à 260°.
- » Azotate de zinc phénylhydrazinique: (AzO³)² Zn.3 (C⁶H⁵, Az²H³). Pour obtenir ce composé, on verse peu à peu de la phénylhydrazine (de 2 à 3 molécules) en solution alcoolique à 10 pour 100 dans une solution alcoolique d'azotate de zinc (1 molécule) de même concentration. Il se forme un précipité blanc d'azotate de zinc phénylhydrazinique mélangé d'oxyde de zinc. Pour isoler la combinaison phénylhydrazinique, on chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à l'ébullition de l'alcool et l'on filtre à chaud. Le liquide filtré se prend en masse par le refroidissement, en donnant un feutrage d'aiguilles et de longues lamelles nacrées. Le composé obtenu, lavé à l'alcool, essoré et desséché dans le vide, présente un aspect analogue à celui de l'acide borique. Sa composition répond à la formule donnée plus haut.
- » Ce composé est soluble dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup plus à chaud qu'à froid; il est insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. Il fond en se décomposant vers 170°.
- » Azotate de cadmium phénylhydrazinique: (AzO³)²Cd. 3 (C⁵H⁵, Az²H³). Ce composé s'obtient en versant peu à peu, et en agitant, une solution alcoolique de phénylhydrazine à 10 pour 100 dans une solution alcoolique d'azotate de cadmium à 5 pour 100 (4 ou 5 molécules de phénylhydrazine pour 1 molécule d'azotate de cadmium). Il se fait un précipité volumineux, blanc, d'aspect nacré, formé par un feutrage de lamelles rhomboïdales. Le précipité, lavé à l'alcool, essoré et desséché dans le vide, répond par sa composition à la formule ci-dessus.
- » Ce composé est soluble dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud; il est insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. Il fond vers 185° et se décompose en se boursouflant vers 190°.
- » Azotate de nickel phénylhydrazinique: (AzO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>Ni.4(C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>, Az<sup>2</sup>H<sup>3</sup>). On prépare ce composé en versant rapidement, et en agitant, la quantité théorique de phénylhydrazine dans une solution alcoolique d'azotate de nickel à 20 pour 100. Il se

forme au bout de peu de temps un volumineux précipité cristallin bleu clair, qui envahit peu à peu toute la masse du liquide. Le composé ainsi obtenu est cristallisé en lamelles rhomboïdales microscopiques très minces. Le dosage du nickel et celui de l'azote ont donné respectivement 9,55 (moyenne de deux dosages) et 22,92 pour 100 au lieu de 9,53 et 22,78, quantités calculées pour la formule ci-dessus.

» L'azotate de nickel phénylhydrazinique est soluble dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup plus à chaud qu'à froid, en donnant des solutions vertes; il est légèrement soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther. Chauffé à 100°, il s'altère peu à peu en perdant progressivement de son poids; il déflagre à 141°.

» J'ai obtenu des combinaisons cristallisées en faisant agir l'hydrazine sur des chlorures, des bromures, des iodures et des azotates de la série magnésienne. Je me propose de présenter prochainement à l'Académie une Note sur ces composés. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les aloïnes.

Note de M. E. Léger, présentée par M. Henri Moissan.

« En 1851, Th. et H. Smith (¹), pharmaciens à Édimbourg, retirèrent de l'aloès des Barbades un principe cristallisé auquel ils donnèrent le nom d'aloine. Plus tard, en 1856, Groves (²), examinant l'aloès succotrin, en obtint un corps également cristallisé et qu'il considéra comme étant différent de l'aloïne de Th. et H. Smith. A cette nouvelle aloïne il donna le nom de socaloïne pour la distinguer de la première qui reçut le nom de barbaloïne. Des divers aloès du commerce on obtint des corps analogues aux deux précédents et auxquels on donna des noms qui rappellent leur origine. Tels sont la curaçaloïne retirée de l'aloès de Curaçao, la zanaloïne obtenue par Histed au moyen de l'aloès de Zanzibar, la nataloïne extraite par Flückiger (³) de l'aloès de Natal. Ces deux dernières aloïnes, ainsi que la barbaloïne, ont été surtout étudiées par Tilden (⁴).

» Tous ces corps peuvent se diviser en deux groupes : le premier comprend la barbaloïne, la socaloïne, la zanaloïne, la curaçaloïne; le deuxième

<sup>(1)</sup> Chem. Gaz., 1851, p. 107; d'après Monthly Journ. of med. Science, février 1851.

<sup>(2)</sup> Pharm. Journ. and Trans., t. XVI, p. 128.

<sup>(3)</sup> Year book of Pharm., 1871, p. 577.

<sup>(4)</sup> Year book of Pharm., 1870, p. 418; 1872, p. 629; 1875, p. 540; 1876, p. 557; 1877, p. 567. Chemical News, 1872, p. 229. Journ. of chem. Soc., 1872, p. 205; 1877, p. 264.

groupe ne renferme qu'un seul représentant, la nataloïne. Cette dernière diffère complètement des autres aloïnes par sa presque insolubilité dans l'eau, même à chaud, et sa solubilité très faible dans l'alcool. Par contre, on a signalé entre les aloïnes du premier groupe de grandes ressemblances. Certains auteurs n'ont même pas hésité à supprimer quelques-unes des dénominations sus-indiquées: des corps, considérés d'abord comme différents, ayant à la suite d'études plus approfondies, été reconnus comme semblables. C'est ainsi que, selon M. Groenwold (1), la curaçaloïne serait identique à la barbaloïne. D'après Tilden, la barbaloïne, la socaloïne et la zanaloïne ont même composition centésimale; il en est de même de leurs dérivés bromés et acétylés. Il n'y a pas de différences importantes dans les propriétés de ces divers corps. La zanaloïne serait plus pâle et un peu plus soluble que la barbaloïne. Elle contiendrait aussi un peu plus d'eau de cristallisation. Tilden considéra, en 1872, la barbaloïne comme identique à la socaloïne et, en 1875, il annonça que la zanaloïne et la socaloïne ne font probablement qu'un même corps; ce qui, dit-il, ne paraît pas surprenant, l'aloès de Zanzibar étant une variété de succotrin.

» L'identité de ces quatre corps, barbaloïne, curaçaloïne, zanaloïne, socaloïne, ne paraît pas douteuse. Nous reviendrons plus loin sur cette question et nous indiquerons la cause probable des légères différences qui ont été signalées. Nous nous occuperons spécialement ici de l'aloïne que nous avons retirée de l'aloès des Barbades.

» Barbaloïne. — Des travaux publiés jusqu'à ce jour il résulte que ce corps est un dérivé de l'anthracène on plutôt du méthylanthracène; mais, si ce fait semble acquis, on ne sait pas par quels liens la barbaloïne se rattache au carbure précédent. Bien plus, la formule de la barbaloïne n'est pas connue exactement : on n'a pas proposé moins de neuf formules pour ce corps. Ces divergences tiennent probablement à ce que la barbaloïne est un corps altérable, surtout en présence des alcalis et même de l'eau pure. Or, dans la plupart des procédés d'extraction suivis habituellement, c'est l'eau qui est employée comme dissolvant. Nous avons donc essayé de préparer la barbaloïne sans faire intervenir l'eau. Voici notre procédé:

» 2<sup>kg</sup> d'aloès des Barbades pulvérisé sont mis en contact avec 4<sup>lit</sup> d'acétone et quelques grammes d'acide acétique cristallisable. Après quelques jours, on essore le produit resté insoluble et on le sèche à l'air. Il est constitué par de l'aloine impure que l'on purifie par cristallisations dans l'alcool méthylique. Le liquide acétonique renferme les résines et une autre partie de l'aloine. On l'étend de son volume d'éther. Une partie des résines se précipite. On distille d'abord l'éther, puis une partie de l'acétone. La solution sirupeuse brune obtenue est, après refroidissement, amorcée avec

<sup>(1)</sup> Archiv. der Pharm., 1890, p. 115.

quelques cristaux. Après trois à quatre jours, le tout s'est pris en une masse d'aiguilles aplaties qui sont recueillies et essorées. Les cristaux provenant de ces deux sources sont réunis et purifiés par trois cristallisations dans l'alcool méthylique.

» Cette matière, séchée dans le vide sulfurique, a donné à l'analyse les nombres suivants :

| C                      | 59,79 | 59,77 | 59,97 |
|------------------------|-------|-------|-------|
| Н                      | 5,14  | 5,29  | 5,28  |
| Eau de cristallisation | 5,60  | 5,61  | 5,67  |

- » Ces résultats s'accordent au mieux avec la formule  $C^{16}H^{16}O^{7}$  proposée par Groenwold, laquelle exige C=60; H=5.
  - » La quantité d'eau de cristallisation correspond toujours à une molécule H2O.
- » La substance non desséchée a donné C = 56,80; H = 5,49, ce qui correspond à  $C^{16}H^{16}O^7 + H^2O$  qui exige C = 56,80; H = 5,32.
- » Dans l'eau, la barbaloïne cristallise en aiguilles jaunes cotonneuses qui renferment 3 H2O.
- » La barbaloïne traitée, en solution dans la pyridine, par le chlorure de benzoyle, selon A. Deninger (1), fixe deux groupes benzoyles pour donner  $C^{16}H^{14}(C^7H^5O)^2O^7$ . Ce corps exige C = 68, 18; H = 4, 56. On a trouvé C = 67, 64; 68, 20; H = 5, 13; 5, 22; 4, 85.
- » La benzoylbarbaloïne est amorphe, très soluble dans l'alcool et l'éther, dépourvue de saveur.
- » En opérant de même, mais en remplaçant le chlorure de benzoyle par celui d'acétyle, on obtient la diacétylbarbaloïne, corps amorphe presque insipide.
- » L'analyse élémentaire ne permet pas de savoir combien de groupes acétyles se fixent sur la molécule de barbaloïne. Il y a entre ces divers dérivés des différences si faibles dans la teneur en carbone que celles-ci sont de l'ordre des erreurs d'expérience. Ces observations s'appliquent à la triacétyl- et à l'hexacétylaloïne de M. Groenwold. C'est par analogie avec le dérivé benzoylé que nous admettons l'existence de deux acétyles dans notre composé. L'étude cryoscopique conduit au même résultat. On trouve, en opérant au sein de l'acide acétique, M=401; la théorie pour deux acétyles exige M=404.
- » Quand on fait cristalliser dans l'alcool méthylique la barbaloïne purifiée grossièrement par une cristallisation dans ce solvant, on observe, si les liqueurs ne sont pas trop concentrées, que ce corps se dépose en longues aiguilles transparentes au milieu d'un liquide rouge qu'elles envahissent totalement. En concentrant les eaux-mères, il arrive un moment où les cristaux qui se déposent changent d'aspect : ce sont des lamelles courtes, jaunes et paques, groupées en mamelons. Recueillis et purifiés, ces cristaux renferment toujours, quand ils se déposent, de l'alcool méthylique, 14 à 15 pour 100 d'eau. Ils sont constitués par une nouvelle aloïne qui paraît être isomérique avec la barbaloïne (²).

<sup>(1)</sup> Berichte, t. XXVIII, p. 1322.

<sup>(2)</sup> Trouvé: C = 60,20; H = 5,61. Eau de cristallisation, trouvé: 14,20; 14,70.

» L'existence dans le même aloès de deux aloïnes isomères, l'une cristallisant dans l'alcool méthylique avec H<sup>2</sup>O, l'autre avec 3H<sup>2</sup>O, explique pourquoi certains auteurs ont pu dire que la barbaloïne renfermait de 7 à 14 pour 100 d'eau de cristallisation. La socaloïne et la zanaloïne pourraient bien, d'autre part, n'être que des mélanges en proportions variables de ces deux aloïnes. »

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Le rôle de l'auto-intoxication dans le mécanisme de la mort des animaux décapsulés. Note de M. D. Gourfein (de Genève), présentée par M. Marey.

- « En 1894 et 1895, j'ai fait une série de recherches sur les fonctions des glandes surrénales chez les Batraciens et les Oiseaux. Ces expériences, publiées en 1896 dans une brochure intitulée : Recherches physiologiques sur la fonction des glandes surrénales (Revue médicale de la Suisse romande, mars 1896), m'ont conduit à conclure que les animaux décapsulés meurent tous sans exception dans un délai qui varie pour les Batraciens de vingt-quatre heures à six jours et pour les Oiseaux de quatre à vingt-quatre heures, en présentant une symptomatologie très caractéristique et constante.
- » N'ayant jamais trouvé, à l'autopsie des animaux décapsulés, une lésion anatomique quelconque qui puisse expliquer leur mort, il ne me restait qu'une seule probabilité. J'ai dû admettre que l'organisme des animaux produit toujours, comme résultat des échanges nutritifs, une ou plusieurs substances toxiques qui se neutralisent dans les capsules surrénales; quand les animaux sont privés de ces organes, ces substances s'accumulent dans l'organisme et produisent l'intoxication.
- » Si cette conception est juste, on devrait pouvoir la prouver expérimentalement et, en premier lieu, démontrer qu'on peut extraire des capsules surrénales une substance toxique, laquelle, étant injectée aux animaux, provoque chez eux les mêmes symptômes qu'on observe chez les animaux décapsulés; définir, au moins approximativement, ses propriétés chimiques et toxicologiques. En second lieu, démontrer que la même substance se retrouve dans l'organisme des animaux décapsulés.
- » La première de ces thèses, je l'ai prouvée dans un Travail intitulé: Recherches physiologiques et chimiques sur une substance toxique extraite des capsules surrénales (Comptes rendus, août 1895). La seconde thèse, qui con-

siste à prouver qu'on peut extraire du sang, et des différents organes des animaux privés de leurs capsules surrénales, une substance toxique qui possède les mêmes propriétés chimiques et toxicologiques que celle qui est extraite des capsules surrénales, fera l'objet de cette Note dans laquelle je résumerai les résultats d'expériences que j'ai faites à Genève, dans le laboratoire de M. le professeur J.-L. Prévost.

- » Si l'auto-intoxication des animaux privés des capsules surrénales est due à la même substance qui est emmagasinée dans ces organes pour y être neutralisée, on devrait pouvoir l'extraire des organes, des tissus et du sang provenant des animaux décapsulés, par la même méthode qui nous a servi pour faire les extraits des capsules surrénales (Comptes rendus, août 1895).
- » L'extrait des organes, des tissus et du sang des animaux décapsulés, préparé séparément, d'après notre méthode, et injecté sous la peau des animaux (grenouilles, rats blancs, lapins, cobayes et chats), provoque les mêmes symptômes que nous avons observés en injectant l'extrait des capsules surrénales.
- » 1º Quand on injecte, dans le sac lymphatique ou sous la peau d'une grenouille, un quart de seringue de Pravaz d'extrait d'un organe ou d'un tissu d'un chat décapsulé, elle tombe, au bout de quelques minutes, inerte, les pattes étendues. Elle reste immobile sans cependant être paralysée, car si on l'excite mécaniquement elle réagit, la respiration devient accélérée, l'affaiblissement marche progressivement et l'animal finit par succomber dans une forte prostration.
- » Les battements du cœur continuent encore quelques minutes après la suspension de la respiration.
- » L'excitabilité électrique de la moelle épinière et des nerfs moteurs existe encore après la mort.
- » 2º Chez les mammifères qui ont reçu l'injection hypodermique, c'est la gêne respiratoire qui domine; cette gêne va en augmentant progressivement jusqu'à la mort. Les animaux restent également immobiles, car chaque mouvement provoque chez eux une dyspnée intense qui les jette dans une forte prostration. La sensibilité générale et le sensorium sont complètement conservés.
- » L'excitabilité électrique des nerfs moteurs existe au moment même de la mort et persiste quelques minutes après.
- » 3° Si l'on pratique la respiration artificielle, les animaux meurent alors plus tardivement par le cœur.
  - » 4º Le nerf vague est atteint, il perd son influence arrestatrice sur le cœur.
- » 5° Chez les animaux qui peuvent vomir, l'injection hypodermique de ces extraits provoque des vomissements alimentaires d'abord, puis muqueux. Ces vomissements sont ordinairement précédés d'un état d'anxiété, de nausées et d'une forte salivation.

Chaque accès de vomissement amène chez l'animal une profonde prostration qui l'épuise considérablement.

- » 6° Les expériences faites avec les mêmes extraits d'organes et de tissus d'animaux non décapsulés ne nous ont jamais donné la symptomatologie caractéristique des extraits d'animaux décapsulés.
  - » 7º La survie des animaux dépend :
- » A. De la toxicité de l'extrait injecté; cette toxicité, à son tour, varie dans des proportions notables, suivant l'organe et le tissu duquel l'extrait est fait, et suivant l'époque à laquelle l'organe ou le tissu ont été pris chez l'animal après l'extirpation des capsules surrénales.
- » B. La survie varie également suivant l'espèce. Les animaux à sang froid supportent mieux l'injection de notre extrait que les animaux à sang chaud, et cela tient probablement au fait que la respiration cutanée, chez les premiers, peut suffire à entretenir la vie.
  - » 8° La plus grande toxicité appartient à l'extrait du foie.
- » 9° Les extraits des capsules surrénales, des organes, des tissus et du sang des animaux décapsulés, étant mélangés avec du foie de bœuf trituré, perdent une partie de leur toxicilé, ce qui prouverait que ces extraits appartiennent au groupe des alcaloïdes.
- » On peut donc extraire des organes, des tissus et du sang des animaux décapsulés une substance toxique qui est soluble dans l'alcool et qui résiste à la chaleur; cette substance, injectée sous la peau des animaux, provoque une série de symptômes qui sont constants et rappellent ceux qu'on observe chez les animaux décapsulés. Elle amène la mort dans un délai très bref, en agissant probablement sur le système nerveux central. »

## ZOOLOGIE. — L'épuration nucléaire au début de l'ontogenèse. Note de M. L. Cuenor, présentée par M. Edmond Perrier.

- « Dans une précédente Communication (†), j'ai décrit l'évolution d'une Grégarine du genre Diplocystis, vivant dans la cavité générale du Grillon domestique, dont la sporulation présente un intérêt considérable, que j'espère mettre en évidence en la comparant avec les processus de multiplication d'autres Protozoaires.
- » A l'état adulte, cette Grégarine possède un macronucleus, dont toutes les parties chromatiques sont concentrées en un gros karyosome vacuolaire; ce macronucleus

<sup>(1)</sup> Cuenot, Évolution des Grégarines cælomiques du Grillon domestique. (Comptes rendus, t. CXXV, 5 juillet 1897, p. 52).

existe tel quel depuis les premiers stades, le parasite encore tout petit étant renfermé dans l'épithélium de l'intestin moyen du Grillon; il grossit avec la Grégarine et, au moment où celle-ci va sporuler, présente des réactions de coloration un peu différentes de celles qu'il avait au début, signe manifèste de dégénérescence. Le micronucleus n'apparaît visiblement qu'à l'approche de la sporulation: c'est un petit granule chromatique entouré d'une auréole claire. Ce granule micronucléaire va donner naissance par divisions successives à tous les noyaux des Sporozoïtes, tandis que le macronucleus dégénérera lentement et ne prendra aucune part à la formation de ceux-ci.

- » Quelle interprétation donner à ces faits? Pour ma part, je ne vois que la suivante, qui me paraît s'imposer à l'esprit. Le macronucleus a présidé à l'énorme accroissement de la Grégarine, depuis  $8\mu$  jusqu'à  $1300\mu$ , à l'accumulation de ses réserves pendant une période d'environ quatre mois; mais sa participation au travail cytoplasmique l'a modifié, l'a usé pour ainsi dire, et, comme cela arrive pour les vieux noyaux, il est incapable de se diviser pour donner les noyaux des descendants de la Grégarine. Le micronucleus n'a pris sans doute aucune part au travail d'accroissement et de fabrication des réserves : c'est du plasma germinatif vierge, non altéré, et l'on comprend qu'il puisse transmettre intact aux Sporozoïtes la structure moléculaire caractéristique des Dyplocystis.
- » Cette interprétation se fortifie par la comparaison avec d'autres Protozoaires.
- » Les Infusoires possèdent aussi un macro- et un micronucleus, très différents de taille et de caractères microchimiques; après un certain nombre de divisions fissipares, le macronucleus altéré dégénère, et c'est le micronucleus qui, après karyogamie, donne naissance à un appareil nucléaire rajeuni (Bütschli, Maupas, R. Hertwig), c'està-dire à un nouveau macronucleus capable de fonctionner pendant un certain laps de temps. Dans la conjugaison des Infusoires, le phénomène primordial est le remplacement du macronucleus; la karyogamie des micronucleus paraît un perfectionnement, utile, sans doute, mais surajouté (Delage). Chez un Radiolaire (Thalassicola), le gros noyau de la capsule centrale se ratatine et disparaît pendant qu'il se forme des spores nucléées dans le cytoplasme de la même capsule (Brandt) (1); il doit y avoir là quelque chose d'analogue à ce qui se passe chez Diplocystis.
- » Revenons aux Sporozoaires: chez les Coccidies, il n'y a qu'un noyau qui, au début de la sporulation, subit une évolution intéressante, décrite par Labbé chez Klossia (2): le noyau tombe en dégénérescence, la plus grande partie de son contenu est rejetée en dehors de la Coccidie sous

<sup>(1)</sup> Brandt, Neue Radiolarienstudien (Mitth, Ver. Schlesw.-Holstein Arzte), Heft 12, 1890.

<sup>(2)</sup> LABBE, Recherches zoologiques, cytologiques et biologiques sur les Coccidies (Archives de Zool. exp., 3° série, t. IV, p. 517; 1896).

forme d'un globule polaire ou se dissout dans le cytoplasme; il reste à la place du noyau primitif quelques grains chromatiques qui se divisent pour donner les noyaux des Sporozoïtes. L'interprétation est facile: dans le noyau de Klossia, il y a une partie fonctionnelle et altérable correspondant au macronucleus de Diplocystis et des Infusoires, et une partie non fonctionnelle, restant en réserve, qui s'isole au début de la sporulation par l'expulsion de la partie altérée. La Gregarina flava et les Monocystis, d'après Roboz et Wolters, se comportent tout à fait comme Klossia: deux Grégarines s'accolent et préludent à la sporulation par la division de leur noyau en deux parties; l'une est rejetée au dehors sous forme de globule polaire, l'autre regagne le centre de la Grégarine. Il paraît que les noyaux épurés s'accolent ensuite, mais il n'est pas certain qu'il y ait véritablement karyogamie.

» Divers Protozoaires et Protophytes, Desmidiées (Closterium et Cosmarium, d'après Kleebahn), Héliozoaires (Actinophrys sol, d'après Schaudinn), expulsent aussi des noyaux polaires avant et après la karyogamie, mais je ne sais pas s'ils doivent être homologués à ceux des Sporozoaires; comme ils sont produits par une mitose tout à fait normale, ils pourraient bien avoir une signification réductrice, et non épuratrice.

» Mais cette épuration nucléaire ne doit pas être limitée aux seuls Unicellulaires; les œufs des Métazoaires, eux aussi, depuis leur différentiation, grossissent considérablement (de 28 à 3500 µ chez Salamandra maculosa) (¹), accumulent des réserves pendant une longue période (quatre ans chez la Salamandre) qui se termine par une multiplication cellulaire intense; au point de vue cytologique, il y a vraiment identité entre une Grégarine cœlomique et un œuf d'Echinoderme par exemple. Il doit donc y avoir aussi, dans l'œuf du Métazoaire, une épuration nucléaire précédant l'ontogenèse. Mais il est difficile de dire comment se fait cette épuration : est-elle représentée par l'expulsion du premier globule polaire, comme le pense Delage (²), ou par un autre processus? Sans discuter cette question, je puis citer au moins trois cas où l'épuration nucléaire rappelle beaucoup ce qui se passe chez les Grégarines.

» Chez une Méduse (Æquorea), Häcker (3) a constaté, lors de la maturation de

<sup>(1)</sup> Carnoy et Lebrun, La vésicule germinative et les globules polaires chez les Batraciens. (La Cellule, t. XII, p. 191; 1897.)

<sup>(2)</sup> Delage et Herouard, Traité de Zoologie concrète, t. I (voir p. 57); 1896.

<sup>(3)</sup> HACKER, Die Fürchung des Eis von Æquorea Forskalea. (Arch. für mikr. Anat., Bd. XL, p. 243; 1892.)

l'œuf, que le gros nucléole du noyau (tout à fait identique au karyosome de Diplocystis) est expulsé dans le cytoplasme où il dégénère lentement, encore visible au stade blastula; Wheeler (¹), chez Myzostoma glabrum, a fait une observation presque identique; enfin, chez les Urédinées, Poirault et Raciborski (²) décrivent dans les noyaux des filaments sporigènes l'expulsion des nucléoles, qui se retrouvent plus ou moins altérés dans le cytoplasme des spores. Häcker considère d'ailleurs le nucléole comme un produit de déchet, une chromatine transformée, et s'explique ainsi qu'il soit excrété dans le cytoplasme lorsque l'œuf commence son évolution; ce qui n'empêche pas qu'il y ait aussi formation de globules polaires chez Myzostoma et Æquorea.

» Je me bornerai à citer ces exemples épars, sans vouloir généraliser à l'excès; ils permettent de penser, à mon sens, que l'épuration nucléaire est une loi générale de l'évolution des organismes, qui mérite au plus haut point d'attirer l'attention des biologistes. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Variations des Champignons inférieurs sous l'influence du milieu. Note de M. Julien Ray, présentée par M. Gaston Bonnier (3).

- « Cette Note a pour objet de faire connaître les principaux résultats de nombreuses cultures que j'ai entreprises pour étudier l'action du milieu sur les Champignons inférieurs.
- » J'ai considéré spécialement diverses espèces appartenant aux genres Sterigmatocystis, Aspergillus, Penicillium. Les spores en ont été semées sur des milieux nutritifs variés (carotte, pomme de terre, gélatine, canne à sucre; solutions sucrées, empois d'amidon, solutions salines). Le plus souvent, je me suis servi de la méthode ordinaire de culture pure; d'autres fois, dans le cas des milieux liquides par exemple, j'ai introduit des conditions nouvelles, comme l'agitation continue des récipients, tubes ou ballons.
- » Les différents Champignons se sont comportés d'une façon analogue. En premier lieu, je signale d'intéressants phénomènes d'adaptation. Les

<sup>(1)</sup> Wheeler, The behavior of the centrosomes in the fertilized egg of Myzostoma glabrum Leuckart. (Journ. of Morph., t. X, p. 305; 1895.)

<sup>(2)</sup> Poibault et Raciborski, Sur les noyaux des Urédinées. (Journ. de Botan., t. IX, p. 318; 1895.)

<sup>(3)</sup> Ge travail a été fait au laboratoire de Botanique de l'École Normale supérieure.

spores de la plante origine A., étant déposées sur l'un des milieux nutritifs, produisent une forme A2 différente de A1; cette forme est fertile, ses spores, transportées dans un autre tube du même milieu, donnent une forme A, différente de A2, et ainsi de suite. Mais au bout d'un certain nombre de reports successifs, variable suivant les milieux, il se présente une forme A<sub>f</sub> dont les spores, semées toujours de la même façon, se développent en une forme  $A_{f+1}$  semblable à  $A_f$ , et la série  $A_f A_{f+1} A_{f+2} \dots$  est composée de formes semblables entre elles. A partir de l'établissement de la forme fixe A<sub>f</sub>, la plante est adaptée au nouveau milieu. L'adaptation se fait donc par une série de formes successives fertiles, de plus en plus différentes de l'origine et de plus en plus semblables à Af, qui se maintient constante indéfiniment. Cependant les formes  $A_f$ ,  $A_{f+1}$ ,  $A_{f+2}$ , ..., identiques au point de vue de la morphologie et de la structure, ne le sont pas à un autre point de vue : si je porte les spores de l'une d'entre elles sur le milieu où j'ai recueilli la plante origine, j'obtiens, après plusieurs reports successifs sur ce milieu origine, un Champignon très voisin du Champignon primitif; or ce retour s'effectue plus vite pour une forme de la série dont l'ordre, représenté par l'indice de A, est moins élevé, moins vite pour une forme d'ordre plus élevé; c'est ce qui distingue entre eux les divers termes de la série à partir de A<sub>f</sub>.

- » Considérons maintenant l'ensemble des formes A<sub>f</sub> correspondant aux différents milieux. Voici, pour le Sterigmatocystis alba, par exemple, les principales conclusions auxquelles j'arrive. Les caractères de genre se maintiennent dans la plupart des cas; mais, sur glucose, les fructifications sont du type Penicillium; avec les sels minéraux, j'obtiens une forme oïdiale; dans un liquide constamment agité, le Champignon est constitué par un ensemble de petites masses parfaitement sphériques que j'ai décrites dans une précédente Note; en présence d'un obstacle, dans les mêmes conditions, la plante se fixe sur l'obstacle et son thalle prend l'aspect d'une touffe d'algues filamenteuses. D'une façon générale, les caractères qui servent à distinguer les espèces, comme la forme et les dimensions des divers organes, se sont modifiés sans cesse.
- » Cette étude des variations peut nous éclairer sur l'importance relative des caractères anatomiques, déterminée expérimentalement, ce qui est nécessaire pour établir une classification naturelle. »

BOTANIQUE. — Sur la germination des graines de Légumineuses habitées par les Bruches. Note de M. Edmond Gain, présentée par M. Gaston Bonnier.

- « Les jeunes graines de Légumineuses, habitées par les larves des Bruches, paraissent se développer normalement ('). Les conséquences de cette association parasitaire sont assez mal connues, des opinions peu concordantes ayant été émises par Riley, Real, Goff, Popenæ, Wood, Curtis et Fitch. Dans les stations d'essai de graines en Suisse, en Allemagne et en France, on ne compte pas généralement le nombre des graines germées habitées par les Bruches; on semble admettre qu'elles valent pratiquement les graines saines. L'influence nuisible de l'insecte serait bornée à une mutilation ou à une diminution des réserves, sans s'exercer sur les réserves qui restent ou sur celles qui sont en voie de formation.
- » Nos recherches sur ce sujet ont porté sur quarante-cinq échantillons d'origines diverses, se rapportant à trente et une variétés de différentes espèces de Légumineuses appartenant aux genres Faba, Pisum, Phaseolus, Lathyrus, Galega, Vicia, Ervum. Nous avons eu surtout comme but de mettre en évidence les différentes causes qui interviennent pour modifier la valeur des graines envahies par les Bruches. De plus, nos expériences confirment et généralisent, pour un grand nombre de Légumineuses, les conclusions de quelques observateurs, en ce qui concerne la productivité des Pois et des Fèves habités.
- » Un peu plus de 3000 germinations ont été examinées comparativement. Plus de la moitié des germinations ont été élevées au Laboratoire dans des germoirs. Les autres ont été semées sur deux terres de jardin, de localités différentes.
- » Le pouvoir absorbant, l'exosmose, le pouvoir germinatif, les phénomènes germinatifs de croissance ont été observés comparativement sur des graines saines et sur des graines parasites.
  - » Pouvoir absorbant. La rapidité de l'absorption est très différente; on sait, en

<sup>(1)</sup> Decaux, Étude sur les insectes nuisibles; 1890 (Bull. de la Soc. d'Acclim., nº 1, 1896), etc. — F.-H. Chittenden, Some little-known insects affecting stored vegetable products; 1897.

effet, qu'une lésion, même légère, hâte l'entrée de l'eau (¹). Les graines habitées se gonflent très rapidement et même dans un sol peu humide. Immergées dans l'eau, les pouvoirs absorbants, après seize, vingt-trois et quarante heures, étaient de 93, 100, 105 pour les Fèves bruchées, et seulement 31, 85, 103 pour les autres. Le début de la germination étant différent dans les deux cas, on peut conclure que la facilité d'absorption que possèdent les graines parasitées réalise pour elles une condition différente de lutte contre la sécheresse. Ceci explique les résultats divergents obtenus dans les champs d'expériences.

» Exosmose. — L'exosmose est toujours préjudiciable à la valeur nutritive des graines. Or, si on les immerge jusqu'à satisfaction du pouvoir absorbant, on voit que les graines attaquées ont une exosmose parfois plus que doublée. Soit 100 l'exosmose moyenne des graines saines; on trouve, pour les autres: Pisum sativum, 214; Pisum arvense, 208; Phaseolus, 140 à 201; Lathyrus, 179; Faba (fèves), 128 à 262, (fèveroles) 280 à 390 suivant les variétés. Cette perte sérieuse de substances nutritives constitue donc parfois une dépréciation importante qui s'ajoute à la déprédation des réserves par l'insecte.

» Pouvoir germinatif. — La proportion centésimale des graines qui peuvent germer est beaucoup plus faible pour les graines attaquées. On sait que l'embryon d'une graine mutilée dans sa gemmule, sa tigelle et sa radicule manifeste des phénomènes de germination et peut développer des organes de remplacement. On peut donc comparer, pour les graines saines et pour les graines attaquées, le nombre de celles qui rompent leurs téguments. La différence des deux nombres peut être sensiblement imputée à l'action des insectes. La réduction du pouvoir germinatif est souvent considérable.

» Des expériences ont été faites par nous pour réaliser artificiellement les lésions mécaniques des insectes, c'est-à-dire la disparition d'une partie des réserves ou même des deux points végétatifs de l'embryon. Elles montrent qu'une telle action mécanique n'explique pas la perte du pouvoir germinatif. Il faut donc admettre que les insectes exercent directement ou indirectement une action d'une autre nature. Cette dernière conclusion, importante au point de vue biologique, est corroborée par l'observation suivante : les lots de graines attaquées et germées offrent parfois des plantules à vitalité temporaire, qui dépérissent et meurent après quelques jours de développement. Le nombre des plantules viables est ainsi souvent très réduit. Ceci est dû aussi à ce fait que les graines mutilées par des insectes, à leurs points végétatifs, sont souvent incapables de développer des organes de remplacement.

» L'expérience suivante montre bien que la vitalité des graines attaquées est très amoindrie : on prend des graines n'ayant que des lésions d'insectes dans leurs cotylédons. Après le développement de la radicule et de la tige, on coupe ces deux parties. On fait la même opération avec des graines saines. Quelques jours plus tard, si l'on compare le développement des organes de remplacement, on voit qu'ils sont beaucoup plus réduits dans les graines attaquées. Du reste, des graines de poids égaux, après quelques jours de germination, donnent des pousses irrégulières qui sont toujours

<sup>(1)</sup> H. Coupin, Sur le gonflement des graines (Ann. Sc. nat.: Bot.; 1895).

beaucoup plus réduites pour le lot des graines attaquées. Celles-ci se réveillent plus lentement pour la majeure partie des espèces étudiées: mais ce n'est pas seulement un simple ralentissement dans la vitesse de croissance: c'est aussi, pour des graines de poids égaux, une diminution de la capacité de croissance. Cette dernière influence varie, d'ailleurs, notablement suivant la distance qui sépare l'insecte de la gemmule.

» CROISSANCE. — Dans des essais comparatifs sur sols de jardin, on a semé des lots de graines exactement pesées et choisies, en s'attachant à éviter toute cause d'erreur. Le poids moyen des plantes obtenues a été notablement plus faible pour celles qui provenaient de graines attaquées. La différence a parfois dépassé 30 pour 100. Le nombre des feuilles sur chaque plante reste le même, mais leur surface est réduite. La floraison est ordinairement retardée de un à cinq jours sous l'influence du parasitisme. Le nombre des fleurs et des fruits est moindre. Pour les Fèves de marais, le nombre moyen des fleurs par pied était de 42 pour les Fèves parasitées et de 67 pour les Fèves ordinaires. Les nombres des fruits et des graines sont affectés dans des proportions souvent plus fortes encore. En somme, la fécondité est grandement diminuée. Notons aussi que les graines attaquées par les insectes présentent des conditions très favorables à l'invasion des bactériacées et des moisissures. C'est encore là une autre cause de dépréciation au point de vue agronomique.

» En définitive, sous l'influence des Bruches, certaines graines, Galéga par exemple, sont toutes incapables de germer. D'autres subissent une réduction de leur pouvoir germinatif, celui-ci tombant parfois à 10 pour 100. Dans tous les cas, pour les graines qui germent, la croissance est entravée et limitée plus ou moins. Les insectes n'agissent donc pas seulement sur les graines mais encore sur la descendance de celles-ci.

- » Conclusions. Les graines de Légumineuses envahies par les Bruches subissent, par le fait de ce parasitisme, une grande dépréciation, due aux causes suivantes :
- » 1º Destruction d'une partie des réserves embryonnaires;
- » 2º Mutilations très considérables, souvent non suivies de régénération des parties mutilées;
  - » 3° Exosmose très importante de produits nutritifs solubles;
- » 4° Action biologique et mécanique du parasite, dont l'efficacité dépend en partie de l'état de réceptivité de la graine. Chacune de ces quatre causes a une importance qui est très variable avec l'espèce de graine considérée. La dernière des influences signalées n'est pas limitée à la graine, mais atteint aussi sa descendance. »
- M. Fred. Landolph adresse une nouvelle Note intitulée: « Analyse optique des urines; déviation du sucre de raisin et du sucre commercial; coefficients directs de réduction ».

La séance est levée à 4 heures.

J. B.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 19 JUILLET 1897.

Études de Céramique exécutées à la demande des fabricants de porcelaine de Limoges, par M. Émilio Damour. (Extrait du Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, février 1897.) Paris, Chamerot et Renouard, 1897; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'Auteur.)

Bulletin des Sciences mathématiques, rédigé par MM. Gaston Darboux et Jules Tannery. 2° série. T. XXI, juillet 1897. Paris, Gauthier-Villars et

fils; I fasc, in-8°.

Bulletin astronomique, fondé en 1884 par E. Mouchez et F. Tisserand, publié par l'Observatoire de Paris. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1897; 1 fasc. in-8°.

L'Atmomètre, par C.-M. Le Blanc, Lieutenant de vaisseau, Directeur de l'observatoire militaire de Rochefort. (Extrait de la Revue maritime.) Paris,

Baudoin, 1897; 1 broch. in-8°.

Précis analytique des travaux de l'Académie des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Rouen, pendant l'année 1895-1896. Rouen, Léon Gy; 1 vol. in-8°.

Le climat d'Athènes, par Démétrius Eginitis, Directeur de l'observatoire, Professeur à l'Université nationale. (Extrait des Annales de l'observatoire d'Athènes, t. I.) Athènes, Imprimerie nationale, 1897; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'Auteur.)

Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève. T. XXXII. 2º Partie. Paris, G. Fischbacher, 1896-1897; 1 vol. in-4°.

The ancient stone implements, weapons and ornaments of Great Britain. 2° édition, revised by Sir John Evans, K. C. B., etc., Correspondant de l'Institut de France. Longmans, London and Bombay, Green and C°, 1897; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Gaudry.)

Minutes of proceedings of the Institution of civil Engineers, with other selec-

ted and abstracted papers. Vol. CXXVIII. London, 1897; in-8°.

Universidad central de España. Memoria del curso de 1895 a 1896. Anuario del curso de 1896 à 1897. De su distrito universitario. Madrid, 1897; in-4°.